BEILSTEINS HANDBUCH
DER ORGANISCHEN CHEMIE

VIERTE AUFLAGE

DIE LITERATUR BIS 1. JANUAR 1910 UMFASSEND

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

BEARBEITET VON

BERNHARD PRAGER UND **PAUL JACOBSON**

UNTER STÄNDIGER MITWIRKUNG VON

PAUL SCHMIDT UND DORA STERN

VIERTER BAND

ACYCLISCHE SULFINSÄUREN UND SULFONSÄUREN. ACYCLISCHE AMINE, HYDROXYLAMINE, HYDRAZINE UND WEITERE VERBINDUNGEN MIT STICKSTOFF-FUNKTIONEN. ACYCLISCHE C-PHOSPHOR-, C-ARSEN-, C-ANTIMON-, C-WISMUT-, C-SILICIUM-VERBINDUNGEN UND METALLORGANISCHE VERBINDUNGEN



BERLIN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER
1922

Mitarbeiter der Redaktion:

PAUL SCHMIDT
DORA STERN
GEORG COHN
CORNELIA LORIA
KONRAD ILBERG
GREGOR BRILLANT
FRIEDRICH RICHTER
FRITZ HOEHN
MARIE STOJANOVÁ

Inhalt.

Erste Abteilung.

Acyclische Verbindungen
(Schluß).

V. Sulfinsäuren.

VI. Sulfonsäuren.

VII. Seleninsäuren und Selenonsäuren.

VIII. Amine.

A. Monoamine.
(Einwertige Amine.)

B. Diamine.
(Zweiwertige Amine.)

C. Triamin.
(Dreiwertiges Amin.)

XIII. Azoxy-Verbindung.

(Verbindung, die von Typus R·N(:O):NH bezw. R·N(O)·NH oder R·N(O):NH ableitbar ist.)

XIV. Nitramine, Isonitramine, Nitrosohydroxylamine.

(Verbindungen vom Typus $X\cdot N_2O_2H$.)

XV. Triazene.

(Verbindungen vom Typus $R\cdot N:N\cdot NH_2$.)

XVI. Nitrosohydrazine.

(Verbindungen der Typen $R\cdot NH\cdot NH\cdot NO$ und $R\cdot N(NO)\cdot NH_2$.)

XVII. Tetrazene.

(Verbindungen vom Typus $R\cdot NH\cdot N:N\cdot NH_2$.)

XVIII. Dinitrosohydrazin.

(Verbindung vom Typus $R\cdot N(NO)\cdot NH\cdot NO$.)

XIX. C-Phosphor-Verbindungen.

1. Phosphine.

(Verbindungen vom Typus $R\cdot PH_2$.)

XX. C-Arsen-Verbindungen.

XXIII. C-Silicium-Verbindungen.

1. Abkömmlinge des Monosilans SiH_4, Verbindungen, die vom Typus $R \cdot SiH_3$ ableitbar sind.

2. Abkömmlinge des Monosilanols $SiH_3 \cdot OH$, Verbindungen, die vom Typus $R \cdot SiH_2 \cdot OH$ ableitbar sind.

3. Abkömmlinge des Monosilandiols $SiH_2(OH)_2$, Verbindungen, die vom Typus $R \cdot SiH(OH)_2$ ableitbar sind.

4. Abkömmlinge der Monosilansäure $HSiO \cdot OH$, Verbindungen vom Typus $R \cdot SiO \cdot OH$ bezw. $R \cdot Si(OH)_3$.

5. Abkömmling des Disilans $H_3Si \cdot SiH_3$, Verbindung, die vom Typus $R \cdot SiH_2 \cdot SiH_3$ ableitbar ist.

XXIV. C-Germanium-Verbindung.

XXV. C-Zinn-Verbindungen.

1. Verbindung, die vom Typus $R \cdot Sn^{II}H$ ableitbar ist.

2. Verbindung, die vom Typus $R \cdot SnH_2$— ableitbar ist.

3. Verbindungen, die vom Typus $R \cdot Sn^{IV}H_3$ ableitbar sind, Stannane.

4. Verbindungen, die vom Typus $R \cdot Sn^{IV}H_2 \cdot OH$ ableitbar sind.

5. Verbindungen, die vom Typus $R \cdot Sn^{IV}H(OH)_2$ bezw. $R \cdot Sn^{IV}HO$ ableitbar sind.

6. Verbindung $R \cdot Sn^{IV}(OH)_3$ bezw. $R \cdot Sn^{IV}O \cdot OH$, Stannonsäure.

7. Verbindung, die vom Typus $R \cdot Sn^{IV}H_2 \cdot Sn^{IV}H_3$ ableitbar ist.

XXVI. C-Blei-Verbindungen.

XXVII. C-Bor-Verbindungen.

XXVIII. C-Aluminium-Verbindungen.

XXIX. C-Thallium-Verbindungen.

XXX. C-Beryllium-Verbindungen.

XXXI. C-Magnesium-Verbindungen.

1. Verbindungen, die vom Typus R·MgH ableitbar sind.

2. Verbindungen R·Mg·OH, Hydroxymagnesium-Verbindungen.

A. Mono-hydroxymagnesium-kohlenwasserstoffe.

B. Bis-hydroxymagnesium-kohlenwasserstoffe.

C. Hydroxymagnesium-derivate der Oxy-Verbindungen.

D. Hydroxymagnesium-derivat einer Oxo-Verbindung.

E. Hydroxymagnesium-derivate der Carbonsäuren.

XXXII. C-Calcium-Verbindung.

XXXIII. C-Zink-Verbindungen.

1. Verbindungen, die vom Typus R·ZnH ableitbar sind.

2. Verbindungen R·Zn·OH.

XXXIV. C-Cadmium-Verbindungen.

XXXV. C-Quecksilber-Verbindungen.

1. Verbindungen, die vom Typus R·HgH ableitbar sind.

2. Verbindungen R·Hg·OH, Hydroxymercuri-Verbindungen.

XXXVI. C-Natrium-Verbindung.

XXXVII. C-Gold-Verbindungen.

XXXVIII. C-Platin-Verbindungen.

Verzeichnis der Abkürzungen für Literatur-Quellen.

Abkürzung	Titel	Vollständig bearbeitet bis
A.	Liebigs Annalen der Chemie	371, 124
A. ch.	Annales de Chimie et de Physique	[8] 18, 574
Am.	American Chemical Journal	42, 541
Am. Soc.	Journal of the American Chemical Society	31, 1374
Ann. d. Physik	Annalen der Physik und Chemie (Poggendorff-Wiedemann-Drude-Wien und Planck)	[4] 30, 1024
A. Pth.	Archiv für Experimentelle Pathologie und Pharmakologie	62, 92
Ar.	Archiv der Pharmazie	247, 657
B.	Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft	42, 4918
Bio. Z.	Biochemische Zeitschrift	23, 328
Bl.	Bulletin de la Société Chimique de France	[4] 5, 1158
B. Ph. P.	Beiträge zur Chemischen Physiologie und Pathologie	11, 514
Bulet.	Buletinul Societatii de Sciinte din Bucuresci	
C.	Chemisches Zentralblatt	1909 II, 2216
Chem. N.	Chemical News	100, 328
Ch. I.	Chemische Industrie	32, 840
Ch. Z.	Chemiker-Zeitung	33, 1364
C. r.	Comptes rendus de l'Académie des Sciences	149, 1422
D.	Dinglers Polytechnisches Journal	
D. R. P.	Patentschrift des Deutschen Reiches	Soweit im Chem. Zentralbl. bis 1. I. 1910 referiert
El. Ch. Z.	Elektrochemische Zeitschrift	16, 280
Fr.	Zeitschrift für Analytische Chemie (Fresenius)	48, 762
Frdl.	Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation (Berlin, Julius Springer)	
G.	Gazzetta Chimica Italiana	39 II, 556
Gm.	L. Gmelins Handbuch der Organischen Chemie, 4. Aufl. Heidelberg. Bd. I bis IV (1848—1870) und Supplementband I bis II (1867—1868)	
Gmel.-Kraut	Gmelin-Krauts Handbuch der Anorganischen Chemie. Herausgegeben von C. Friedheim † und Fr. Peters. 7. Aufl. Heidelberg. Von 1907 an.	
Grh.	Gerhardt, Traité de Chimie Organique. 4 Bände. Paris (1853—1856)	
Groth, Ch. Kr.	P. Groth, Chemische Krystallographie. Tl. I bis V. Leipzig (1906—1919)	
H.	Zeitschrift für Physiologische Chemie (Hoppe-Seyler)	63, 484
J.	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie	
J. pr.	Journal für Praktische Chemie	[2] 81, 96
J. Th.	Jahresbericht über die Fortschritte der Tierchemie	
L. V. St.	Landwirtschaftliche Versuchsstationen	71, 482
M.	Monatshefte für Chemie	30, 758
P. C. H.	Pharmazeutische Zentralhalle	52, 1100
P. Ch. S.	Proceedings of the Chemical Society	
Ph. Ch.	Zeitschrift für Physikalische Chemie	69, 685
R.	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas	28, 456
R. A. L.	Atti della Reale Accademia dei Lincei (Rendiconti)	[5] 18 II, 667
Soc.	Journal of the Chemical Society of London	95, 2219
Z.	Zeitschrift für Chemie	
Z. a. Ch.	Zeitschrift für Anorganische Chemie	65, 232
Z. Ang.	Zeitschrift für Angewandte Chemie	22, 2592
Z. B.	Zeitschrift für Biologie	53, 318
Z. El. Ch.	Zeitschrift für Elektrochemie	15, 988
Z. Kr.	Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie	47, 208
Ж.	Journal der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft	Soweit im Chem. Zentralbl. bis 1. I. 1910 referiert

Weitere Abkürzungen.

absol.	= absolut	n (in Verbindung mit Zahlen)	= Brechungsindex
äther.	= ätherisch	n- (in Verbindung mit Namen)	= normal
akt.	= aktiv	o-	= ortho-
alkal.	= alkalisch	opt.-akt.	= optisch aktiv
alkoh.	= alkoholisch	p-	= para-
Anm.	= Anmerkung	prim.	= primär
asymm.	= asymmetrisch	%	= Prozent
Atm.	= Atmosphäre	Prod.	= Produkt
B.	= Bildung	racem.	= racemisch
bezw.	= beziehungsweise	s.	= siehe
D	= Dichte	S.	= Seite
D_4^{16}	= Dichte bei 16°, bezogen auf Wasser von 4°	sek.	= sekundär
Darst.	= Darstellung	s. o.	= siehe oben
Dielektr.-Konst.	= Dielektrizitäts-Konstante	Spl.	= Supplement
Einw.	= Einwirkung	Stde., Stdn.	= Stunde, Stunden
F	= Schmelzpunkt	stdg.	= stündig
gem.-	= geminus-	s. u.	= siehe unten
i. D.	= im Dampf	symm.-	= symmetrisch
inakt.	= inaktiv	Syst. No.	= System-Nummer (vgl. Bd. I, S. XXIV)
K bezw. k	= elektrolytische Dissoziationskonstante	Temp.	= Temperatur
konz.	= konzentriert	tert.	= tertiär
korr.	= korrigiert	Tl., Tle., Tln.	= Teil, Teile, Teilen
Kp	= Siedepunkt	V.	= Vorkommen
Kp_{750}	= Siedepunkt unter 750 mm Druck	verd.	= verdünnt
m-	= meta-	vgl. a.	= vergleiche auch
Mol.-Gew.	= Molekulargewicht	vic.-	= vicinal-
Mol.-Refr.	= Molekularrefraktion	Vol.	= Volumen
		wäßr.	= wässerig
		Zers.	= Zersetzung

Erläuterungen für den Gebrauch des Handbuchs s. Bd. I, S. XIX.
Zeittafel der wichtigsten Literatur-Quellen s. Bd. I, S. XXVI.
Kurze Übersicht über die Gliederung des Handbuchs s. Bd. I, S. XXXI.
Leitsätze für die systematische Anordnung s. Bd. I, S. 1.

ERSTE ABTEILUNG.

ACYCLISCHE VERBINDUNGEN.

(SCHLUSS.)

V. Sulfinsäuren.

Als **Sulfinsäuren** bezeichnet man Verbindungen, welche sich von den Kohlenwasserstoffen durch Austausch von Wasserstoff gegen die Gruppe $-SO_2H$ ableiten, z. B.:

Methansulfinsäure $CH_3\cdot SO_2H = CH_3\cdot S\langle{}^{O}_{OH}$ bezw. $CH_3\cdot S{\lessgtr}{}^{O}_{O}\searrow H$.

A. Monosulfinsäuren.

Monosulfinsäuren $C_nH_{2n+2}O_2S$.

1. Methansulfinsäure, „Methylsulfinsäure" $CH_4O_2S = CH_3\cdot SO_2H$. *B.* Durch Leiten von SO_2 in die ätherische Lösung von Zinkdimethyl erhält man methansulfinsaures Zink; man führt es mit Bariumhydroxyd in das Bariumsalz über und zersetzt dieses mit Schwefelsäure (HOBSON, *A.* **106**, 287). — Die Lösung der freien Säure reagiert stark sauer und zersetzt sich sehr leicht unter Abscheidung von Schwefel. — $Mg(CH_3O_2S)_2 + H_2O$ (bei 100°). — $Ca(CH_3O_2S)_2$ (bei 100°). Amorph. — $Ba(CH_3O_2S)_2$ (bei 100°). Würfel. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Zn(CH_3O_2S)_2$. Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Dichlormethansulfinsäure $CH_2O_2Cl_2S = CHCl_2\cdot SO_2H$ s. Bd. II, S. 25.

Trichlormethansulfinsäure $CHO_2Cl_3S = CCl_3\cdot SO_2H$ s. Bd. III, S. 18.

Methanseleninsäure, Methylseleninsäure $CH_4O_2Se = CH_3\cdot SeO_2H$ s. S. 27.

2. Äthansulfinsäure, „Äthylsulfinsäure" $C_2H_6O_2S = CH_3\cdot CH_2\cdot SO_2H$. *B.* Aus Zinkdiäthyl in Äther und SO_2 (WISCHIN, *A.* **139**, 367; vgl. HOBSON, *A.* **102**, 76). Aus Bleitetraäthyl und SO_2 (FRANKLAND, LAWRENCE, *Soc.* **35**, 247). Aus Äthylmagnesiumjodid und SO_2 in Äther (ROSENHEIM, SINGER, *B.* **37**, 2153). Aus Äthylmagnesiumjodid und SO_2Cl_2; man zersetzt das Reaktionsprodukt durch Wasser (ODDO, *R. A. L.* [5] **14**, I, 174). Aus Natriummercaptid bei der Oxydation mit trocknem Sauerstoff bei 100—120° (KLASON, *J. pr.* [2] **15**, 199). Aus Diäthyldisulfoxyd beim Kochen mit Alkohol und Zinkstaub, neben Äthylmercaptan (OTTO, *B.* **15**, 126). — *Darst.* Man löst Äthansulfonsäurechlorid in 4 Tln. Alkohol, trägt in die Lösung Zinkstaub in kleinen Portionen ein und führt das mit wenig

Wasser gewaschene Zinksalz durch Kochen mit Soda in das Natriumsalz über (AUTENRIETH, *A.* **259**, 363). — Die freie Säure ist sirupartig. Liefert beim Erhitzen mit Salpetersäure H_2SO_4, Diäthylsulfon und Äthansulfonsäure (K., *J. pr.* [2] **15**, 222). Nach ZUCKSCHWERDT (*A.* **174**, 312) entsteht hierbei außer Äthansulfonsäure die Verbindung $C_6H_{15}O_7NS_3$ (s. u.). Durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung des Natriumsalzes mit Chloressigsäureäthylester erhält man den Äthylsulfonessigester $C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Bd. III, S. 256) (K.).

$NaC_2H_5O_2S$. Schuppen (aus absolutem Alkohol) (K.). — $Cu(C_2H_5O_2S)_2$ + aq. Blaßgrüne krystallinische Krusten. Wird im Vakuum über konz. Schwefelsäure wasserfrei (W.). — $AgC_2H_5O_2S$. Blättchen. Ziemlich schwer löslich in Wasser (W.). — $Mg(C_2H_5O_2S)_2 + 2H_2O$. Schuppen (aus Wasser) (R., S.). — $Ba(C_2H_5O_2S)_2$ (bei 100°). Krystallrinden. In Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol sehr schwer (W.). — $Zn(C_2H_5O_2S)_2 + H_2O$. Schuppen (aus Alkohol). In kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, in kaltem Alkohol unlöslich (W.). — $Pb(C_2H_5O_2S)_2$ (F., L.).

Verbindung $C_6H_{15}O_7NS_3 = (C_2H_5 \cdot SO_2)_3NO$ (?). *B.* Beim Behandeln des rohen Zinksalzes der Äthansulfinsäure mit Salpetersäure (D: 1,4), neben Äthansulfonsäure (ZUCKSCHWERDT, *A.* **174**, 312). — Tafeln oder Blätter (aus Alkohol). F: 81,5°. Löst sich wenig in kaltem Wasser. — Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr in NH_3, H_2SO_4 und Äthansulfonsäure.

Äthanseleninsäure, „Äthylseleninsäure" $C_2H_6O_2Se = C_2H_5 \cdot SeO_2H$ s. S. 27.

3. Propansulfinsäure-(1), Propan-α-sulfinsäure $C_3H_8O_2S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2H$. *B.* Aus Propylmagnesiumchlorid und trocknem SO_2 in ätherischer Lösung (ROSENHEIM, SINGER, *B.* **37**, 2153). — $Mg(C_3H_7O_2S)_2 + 2H_2O$. Blättchen.

4. 2-Methyl-propan-sulfinsäure-(1), β-Methyl-propan-α-sulfinsäure, Isobutan-α-sulfinsäure $C_4H_{10}O_2S = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot SO_2H$. *B.* Aus Isobutansulfonsäurechlorid und Zinkstaub in Gegenwart von Wasser (PAULY, *B.* **10**, 942). — Flüssig. Gibt mit nascierendem Wasserstoff Isobutylmercaptan. — $Zn(C_4H_9O_2S)_2$ Blättchen (aus Alkohol). Wenig löslich in kaltem Wasser oder Weingeist, reichlich in heißem.

5. Isopentansulfinsäure, „Isoamylsulfinsäure" $C_5H_{12}O_2S = C_5H_{11} \cdot SO_2H$. *B.* Aus dem Chlorid der Isopentansulfonsäure mit Zinkstaub in Gegenwart von Wasser (OTTO, *J. pr.* [2] **36**, 436). — $Ba(C_5H_{11}O_2S)_2 + 4H_2O$. Blätter. — $Zn(C_5H_{11}O_2S)_2$. Schuppen. Schwer löslich in Wasser.

B. Disulfinsäuren.

Disulfinsäuren $C_nH_{2n+2}O_4S_2$.

1. Methandisulfinsäure $CH_4O_4S_2 = HO_2S \cdot CH_2 \cdot SO_2H$.

Oxäthylsulfonmethansulfinsäure $C_3H_8O_5S_2 = HO_2S \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ s. Bd. I, S. 593.

2. Äthan-disulfinsäure-(1.2), Äthan-α.β-disulfinsäure $C_2H_6O_4S_2 = HO_2S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2H$. *B.* Beim Eintragen von Äthan-α.β-disulfonsäuredichlorid in ein Gemisch aus überschüssigem Zinkstaub und Wasser (OTTO, *J. pr.* [2] **36**, 439; KOHLER, *Am.* **19**, 751). Beim Kochen von β-Oxy-diäthylsulfon-β'-sulfinsäure $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2H$ (S. 3) mit Barytwasser (BAUMANN, WALTER, *B.* **26**, 1137). — Die freie Säure ist sehr unbeständig (O.). Ihr Bariumsalz gibt bei der Oxydation mit Bromwasser das Bariumsalz der Äthan-α.β-disulfonsäure (B., W.). Mit Zink und Salzsäure erfolgt Reduktion unter Bildung von Äthylendimercaptan (B., W.). Das Natriumsalz gibt mit Äthyljodid in verdünntem Alkohol auf 100° erhitzt Äthylenbisäthylsulfon $C_2H_5 \cdot O_2S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_2H_5$ (B., W.).

$Na_2C_2H_4O_4S_2 + 4H_2O$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol (O.). — $BaC_2H_4O_4S_2$. Krystallinisch. In Wasser ziemlich leicht löslich, in 50%igem Alkohol fast unlöslich (B., W.). — $ZnC_2H_4O_4S_2$. Fettglänzende Blättchen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (O.).

Oxäthylsulfonäthansulfinsäure, β-Oxy-diäthylsulfon-β'-sulfinsäure $C_4H_{10}O_5S_2$ = $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2H$ s. u.

3. Pentan-disulfinsäure-(3.3) (?) $C_5H_{12}O_4S_2$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot C(SO_2H)_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ (?) s. Bd. I, S. 680.

C. Oxy-sulfinsäure.

Äthanol-(1)-sulfinsäure-(2), β-Oxy-äthan-α-sulfinsäure $C_2H_6O_3S$ = $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2H$.

Oxäthylsulfonmethansulfinsäure $C_3H_8O_5S_2 = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot SO_2H$ s. Bd. I, S. 593.

Oxäthylsulfonäthansulfinsäure, β-Oxy-diäthylsulfon-β'-sulfinsäure $C_4H_{10}O_5S_2$ = $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2H$. *B.* Beim Kochen von Diäthylendisulfon $\begin{matrix}CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2\\ \vdots \qquad \vdots\\ CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2\end{matrix}$ mit Barytwasser (BAUMANN, WALTER, *B.* **26**, 1133). — Sirup. — Geht beim Erhitzen auf 100° in das Anhydrid $\begin{matrix}CH_2\cdot SO\cdot O\cdot CH_2\\ \vdots \qquad \vdots\\ CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2\end{matrix}$ (Syst. No. 2952) über (B., W.). Gibt beim Eindampfen der wäßr. Lösung das Anhydrid und wenig einer mit letzterem polymeren Verbindung (s. u.) (W., *B* **27**, 3043). Beim Kochen des Bariumsalzes mit Wasser wird wenig Diäthylendisulfon gebildet (B., W.). Bei anhaltendem Kochen mit Barytwasser entsteht Äthan-α.β-disulfinsäure, Äthylenglykol und β-Oxy-äthan-α-sulfinsäure (?) (B., W.). — $Ba(C_4H_9O_5S_2)_2$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol (B., W.). — $Cu(C_4H_9O_5S_2)_2$. Blaue Krystalle (B., W.).

Polymeres Anhydrid der Oxäthylsulfonäthansulfinsäure $(C_4H_8O_4S_2)_x$. *B.* Entsteht in geringen Mengen beim Eindampfen der Oxyäthylsulfonäthansulfinsäure mit Wasser (WALTER, *B.* **27**, 3043). — Blättchen (aus HNO_3). F: 220—222°. Löslich in konz. Schwefelsäure und in konz. Salpetersäure, unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol usw. — Beim Verseifen mit Barytwasser entsteht Oxäthylsulfonäthansulfinsäure.

VI. Sulfonsäuren.

Sulfonsäuren (auch Sulfosäuren genannt) leiten sich von den Kohlenwasserstoffen durch Austausch von Wasserstoff gegen die Gruppe $-SO_3H$, *Thiosulfonsäuren* durch Austausch von Wasserstoff gegen die Gruppe $-SO_2 \cdot SH$ ab, z. B.:

Methan-sulfonsäure $CH_3 \cdot SO_3H = CH_3 \cdot SO_2 \cdot OH$,
Methan-thiosulfonsäure $CH_3 \cdot S_2O_2H = CH_3 \cdot SO_2 \cdot SH$.

A. Monosulfonsäuren.

1. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n+2}O_3S$.

1. Methansulfonsäure, „Methylsulfonsäure" $CH_4O_3S = CH_3 \cdot SO_3H$. *B.* Durch Behandeln von Trichlormethansulfonsäure mit Kaliumamalgam (KOLBE, *A.* **54**, 176). Durch elektrische Reduktion von Trichlormethansulfonsäure in neutraler Lösung (K., *A.* **54**, 174). Aus Methylrhodanid durch Einw. von konz. Salpetersäure (MUSPRATT, *A.* **65**, 261). Aus Methylrhodanid mit Chlorkalk (OECHSNER DE CONINCK, *C. r.* **126**, 838). Aus Dimethyldisulfid mit konz. Salpetersäure (MU., *J.* **1850**, 453). Beim Erhitzen von Methyljodid mit neutralem oder saurem Alkalisulfit (COLLMANN, *A.* **148**, 101, 106; vgl. ARBUSOW, Ж. **41**, 448; *C.* **1909** II, 685). Beim Schütteln von Schwefligsäurediäthylester mit Methyljodid und 5%iger Kalilauge (ARBUSOW, PISCHTSCHIMUKA, Ж. **41**, 452; *C.* **1909 II**, 685). — Die freie Methansulfonsäure stellt man dar durch Lösen ihres Anhydrids oder Chlorids in Wasser, Eindampfen der Lösung und Destillation des Rückstandes im Vakuum. Man erhält so eine noch $3,4\%$ Wasser enthaltende Säure. Diese bildet eine in Wasser unter Wärmeentwicklung lösliche, leicht bewegliche Flüssigkeit vom Kp_{10}: $167-167,5^0$ und der D_4^{18}: 1,4812 (BILLETER, *B.* **38**, 2019). — Das Kaliumsalz liefert beim Erhitzen mit festem Kali Kaliumcarbonat, Kaliumsulfit und Wasserstoff (BERTHELOT, *J.* **1869**, 336).

$NH_4CH_3O_3S$. Blätter (aus absolutem Alkohol). Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol (MC GOWAN, *J. pr.* [2] **30**, 281). — $LiCH_3O_3S + H_2O$. Sehr hygroskopische Säulen. Sehr leicht löslich in Wasser (NITHACK, *A.* **218**, 284). — $4\,NaCH_3O_3S + NaI$ (COLLMANN, *A.* **148**, 105). — $KCH_3O_3S + CH_4O_3S$ (bei 100^0). Große, zerfließliche, vierseitige Prismen (KOLBE, *A.* **54**, 178). — KCH_3O_3S (bei 100^0). Seideglänzende Fasern (aus 96%igem Alkohol). In Wasser sehr leicht löslich, in kaltem absolutem Alkohol unlöslich (K., *A.* **54**. 177). — $Cu(CH_3O_3S)_2 + 5\,H_2O$. Tafeln (MUSPRATT, *A.* **65**, 261; COLLMANN, *A.* **148**, 105). — $AgCH_3O_3S$. Blättchen (K., *A.* **54**, 179). — $Mg(CH_3O_3S)_2 + 10\,H_2O$. Flache Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. Verliert $8\,H_2O$ über H_2SO_4 (N., *A.* **218**, 285). — $Ca(CH_3O_3S)_2$. Säulen. 1 Tl. Salz löst sich bei 20^0 in 1,4 Tln. Wasser (N., *A.* **218**, 285). — $Sr(CH_3O_3S)_2 + H_2O$. Säulen. 1 Tl. Salz löst sich bei 22^0 in 1,2 Tln. Wasser (N., *A.* **218**, 284). — $Ba(CH_3O_3S)_2 + 1^1/_2\,H_2O$. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (COLLMANN, *A.* **148**, 104). — $Pb(CH_3O_3S)_2 + H_2O$. Prismen (MU., *A.* **65**, 260); Blättchen (C., *A.* **148**, 103).

Methansulfonsäuremethylester $C_2H_6O_3S = CH_3 \cdot SO_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Schwefligsäuredimethylester mit Methyljodid auf $115-120^0$ (ARBUSOW, Ж. **41**, 444; *C.* **1909** II, 685). — Flüssig. Kp_{748}: $202,7-203^0$. D_0^0: 1,3206.

Methansulfonsäureäthylester $C_3H_8O_3S = CH_3 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Alkohol auf Methansulfonsäureanhydrid (BILLETER, *B.* **38**, 2018). — Flüssig. Kp_{10}: 85^0 bis 86^0. Ziemlich löslich in Wasser. — Wird von heißem Wasser leicht verseift.

Methansulfonsäureanhydrid $C_2H_6O_5S_2 = (CH_3 \cdot SO_2)_2O$. *B.* Entsteht neben Methansulfonylisocyanat beim Eintragen von Silbercyanat in auf 120° erhitztes Methansulfonsäurechlorid (BILLETER, *B.* **38**, 2014). Durch 3-stündiges Erhitzen von 8 g Methansulfonsäurechlorid mit 17 g methansulfonsaurem Silber auf 160° (B., *B.* **38**, 2018). — Zerfließliche Prismen (aus absolutem Äther). F: 71°. Kp_{10}: 138°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, heißem Äther. — Wird von heißem Wasser zu Methansulfonsäure, von Alkohol zu deren Äthylester aufgespalten.

Methansulfonsäurechlorid $CH_3O_2ClS = CH_3 \cdot SO_2Cl$. *B.* Durch Einw. von PCl_5 auf methansulfonsaures Natrium und Fraktionieren des Produkts im Vakuum (BILLETER, *B.* **38**, 2019; vgl. CARIUS, *A.* **114**, 143). — Flüssig. Kp_{730}: 161—161,5°; D_4^{18}: 1,48053; unlöslich in kaltem Wasser; wird von heißem Wasser leicht in Salzsäure und Methansulfonsäure gespalten (B., *B.* **38**, 2019). Wird von ICl_3 oder SO_2Cl_2 bei ca. 200° nicht angegriffen (MC GOWAN, *J. pr.* [2] **30**, 283). Reagiert mit Silbercyanat bei 120° unter Bildung von Methansulfonylisocyanat und Methansulfonsäureanhydrid (B., *B.* **38**, 2013).

Methansulfonsäureamid $CH_5O_2NS = CH_3 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von Methansulfonsäurechlorid in absolutem Alkohol; man entzieht das gebildete Amid dem Niederschlage durch Auskochen mit einem Gemisch von Alkohol und Benzol (MC GOWAN, *J. pr.* [2] **30**, 281). Durch Einw. von Wasser auf Methansulfonylisocyanat, neben CO_2 (BILLETER, *B.* **38**, 2015). — Prismen (aus wenig Wasser). F: 88° (B.), 90° (DUGUET, *R.* **21**, 76).

Methansulfonyl-isocyanat $C_2H_3O_3NS = CH_3 \cdot SO_2 \cdot N:CO$. *B.* Entsteht in geringer Menge neben Methansulfonsäureanhydrid durch Eintragen von Silbercyanat in auf 120° erhitztes Methansulfonsäurechlorid (BILLETER, *B.* **38**, 2013; vgl. B., *B.* **36**, 3214). — Spießige Nadeln (aus absolutem Äther). F: 31°. Kp_{10}: 73,5—75°. — Reagiert äußerst heftig mit Wasser und Alkohol, mit ersterem unter CO_2-Entwicklung und Bildung von Methansulfonsäureamid.

Chlormethansulfonsäure $CH_3O_3ClS = CH_2Cl \cdot SO_3H$ s. Bd. I, S. 582.

Dichlormethansulfonsäure $CH_2O_3Cl_2S = CHCl_2 \cdot SO_3H$ und Derivate s. Bd. II, S. 25 bis 26.

Trichlormethansulfonsäure $CHO_3Cl_3S = CCl_3 \cdot SO_3H$ und Derivate s. Bd. III, S. 18 bis 19.

2. Äthansulfonsäure, „Äthylsulfonsäure" $C_2H_6O_3S = C_2H_5 \cdot SO_3H$. *B.* Aus Äthylensulfonsäure $CH_2:CH \cdot SO_3H$ durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 170° (KOHLER, *Am.* **20**, 688). — Bei der Oxydation von Äthylmercaptan mit konz. Salpetersäure (LÖWIG, WEIDMANN, *Ann. d. Physik* **47**, 153; **49**, 329; KOPP, *A.* **35**, 346). Durch Oxydation von Äthylmercaptan mit Kaliumpermanganatlösung (AUTENRIETH, *A.* **259**, 363). Aus Mercaptoquecksilbernitrat $C_2H_5 \cdot S \cdot HgNO_3$ mit rauchender Salpetersäure (HOFMANN, RABE, *Z. a. Ch.* **17**, 26). Durch Behandlung von Diäthyldisulfid mit 50%iger Salpetersäure erst in der Kälte und dann in der Wärme (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* **5**, 275; vgl. MUSPRATT, *A.* **76**, 289). Aus Äthylrhodanid durch Oxydation mit Salpetersäure (MUSPRATT, *A.* **65**, 253). Aus Äthylrhodanid durch Oxydation mit Hypochloriten (OECHSNER DE CONINCK, *C. r.* **126**, 838). — Aus Äthyljodid und Ammoniumsulfit in siedender wäßr. Lösung (HEMILIAN, *A.* **168**, 146). Beim Erhitzen von Äthyljodid mit einer konz. Lösung von Natriumsulfit oder Kaliumsulfit auf 130—150° (STRECKER, *A.* **148**, 90; BENDER, *A.* **148**, 96). Bei 3—4-stündigem Erhitzen von (1 Tl.) äthylschwefelsaurem Natrium mit einer Lösung von (2 Tln.) Natriumsulfit in (2 Tln.) Wasser auf 110—120° (F. MAYER, *B.* **23**, 909; MARQUART, SCHULZ, D. R. P. 55007; *Frdl.* **2**, 552). Beim Erhitzen von äthylschwefligsauren Salzen, Diäthylsulfit oder Äthansulfonsäureäthylester mit Alkalihalogenid oder Alkalirhodanid (ROSENHEIM, SAROW, *B.* **38**, 1302). Bei andauernder Einw. von 20%iger Kalilauge auf Diäthylsulfit in der Kälte (ROSENHEIM, LIEBKNECHT, *B.* **31**, 407; vgl. ARBUSOW, *B.* **42**, 4691). Beim Erhitzen von äthylschwefligsaurem Natrium mit Äthyljodid in alkoholischer Lösung auf 150° (ROSENHEIM, LIEBKNECHT, *B.* **31**, 412). Beim Schütteln von Diäthylsulfit mit Äthyljodid und 5%iger Kalilauge (ARBUSOW, PISCHTSCHIMUKA, *Ж.* **41**, 451; *C.* **1909** II, 685).

Die freie Säure bildet eine zerfließliche krystallinische Masse. Sehr beständig (MUSPRATT, *A.* **65**, 254). Wird von freiem Chlor nicht angegriffen; gibt beim Erhitzen mit überschüssigem Jodtrichlorid auf 150° Perchloräthan, mit unzureichender Menge Jodtrichlorid Dichloräthansulfonsäure (S. 6) (SPRING, WINSSINGER, *B.* **15**, 445). Das Natriumsalz liefert beim Erhitzen mit festem Kali Äthylen und Kaliumnatriumsulfit (BERTHELOT, *C. r.* **69**, 563).

$NaC_2H_5O_3S + H_2O$ (F. MAYER, *B.* **23**, 910). — $4NaC_2H_5O_3S + NaI$ (+ H_2O ?; F. MAYER, *B.* **23**, 910). Nädelchen (aus starkem Alkohol) (BENDER, *A.* **148**, 97). — $4NaC_2H_5O_3S$

+ NaSCN. Krystallblättchen (ROSENHEIM, SAROW, *B.* **38**, 1305). — $KC_2H_5O_3S + H_2O$. Blätter (LÖWIG, WEIDMANN, *Ann. d. Physik* **49**, 330; KOPP, *A.* **35**, 347). — $4 KC_2H_5O_3S$ + KBr. Krystalle (aus 60%igem Alkohol) (Ro., SA.). — $4 KC_2H_5O_3S$ + KI. Krystallblätter (aus Alkohol) (BEN.; AR., PI., Ж. **41**, 452; *C.* **1909** II, 685; Ro., SA.). — $Cu(C_2H_5O_3S)_2 + 5 H_2O$ (Lö., WEI.; MUSPRATT, *A.* **65**, 256). — $AgC_2H_5O_3S$ (Lö., WEI.). — $Ca(C_2H_5O_3S)_2$ (bei 100°) (KOPP). — $Ba(C_2H_5O_3S)_2 + 2 H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol (F. MAYER; vgl. MU.). — $Zn(C_2H_5O_3S)_2 + 7 H_2O$ (Lö., WEI.). — $Pb(C_2H_5O_3S)_2 + H_2O$. Tafeln (MU.).

Dichloräthansulfonsäure $C_2H_4O_3Cl_2S$, vielleicht $CH_2Cl\cdot CHCl\cdot SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen von Äthansulfonsäure mit Jodtrichlorid auf 150° (SPRING, WINSSINGER, *B.* **15**, 446). — Liefert beim Behandeln mit Bariumhydroxyd das Bariumsalz der Chloroxyäthansulfonsäure $HO\cdot C_2H_3Cl\cdot SO_3H$ (s. u.). Beim Neutralisieren mit Ag_2CO_3 erhält man ebenfalls Chloroxyäthansulfonsäure und daneben äthansulfonsaures Silber. Mit NH_3 entsteht bei 100° Chloraminoäthansulfonsäure (s. u.).

Choroxyäthansulfonsäure $C_2H_5O_4ClS$, vielleicht $HO\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot SO_3H$. *B.* Beim Behandeln von Dichloräthansulfonsäure (s. o.) mit Bariumhydroxyd (SPRING, WINSSINGER, *B.* **15**, 446). — Tafeln. — $AgC_2H_4O_4ClS$. — Bariumsalz. Tafeln.

Chloraminoäthansulfonsäure $C_2H_6O_3NClS$, vielleicht $H_2N\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen von Dichloräthansulfonsäure (s. o.) mit NH_3 auf 100° (SPRING, WINSSINGER, *B.* **15**, 446). — Krystalle. F: 191—201°.

Äthansulfonsäuremethylester $C_3H_8O_3S = C_2H_5\cdot SO_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Äthansulfonsäurechlorid und $NaO\cdot CH_3$ (CARIUS, *J. pr.* [2] **2**, 270). — Flüssig. Kp: 197,5—200,5°.

Äthansulfonsäureäthylester $C_4H_{10}O_3S = C_2H_5\cdot SO_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthansulfonsäurechlorid und Natriumäthylat (CARIUS, *J. pr.* [2] **2**, 267). Aus Äthyljodid und Silbersulfit (KURBATOW, *A.* **173**, 7). — Flüssig. Kp: 213,4° (korr.) (C.). D^0: 1,1712 (C.); D_4^{22}: 1,14517 (NASINI, *B.* **15**, 2884); $D_{4\,vac}^{25}$: 1,1471; $D_{4\,vac}^{0}$: 1,1717 (WALDEN, *Ph. Ch.* **55**, 225). n_α^{22}: 1,41733; n_D^{22}: 1,41959; n_γ^{22}: 1,42684 (N.). Innere Reibung bei 0° und 25°: W., *Ph. Ch.* **55**, 225. Dielektrizitätskonstante: W., *Ph. Ch.* **54**, 174. Ionisierungsvermögen: W., *Ph. Ch.* **54**, 173. — Äthansulfonsäureäthylester wird durch gelindes Erwärmen mit Barytwasser zu Äthansulfonsäure verseift (C.). Geschwindigkeit der Verseifung durch Natriumäthylat: W. M. FISCHER, *Ph. Ch.* **65**, 67. Liefert mit alkoholischem oder wäßr. Ammoniak neben viel äthansulfonsaurem Ammonium äthansulfosaures Äthylamin (C.; AUTENRIETH, BERNHEIM, *B.* **37**, 3803). Liefert beim Schütteln mit festem Kaliumjodid das Doppelsalz der Äthansulfonsäure $4 KC_2H_5O_3S + KI$ (s. o.); analog entsteht mit Natriumjodid bei 150° das Doppelsalz $4 NaC_2H_5O_3S + NaI$ (ROSENHEIM, SAROW, *B.* **38**. 1303).

Äthansulfonsäurechlorid $C_2H_5O_2ClS = C_2H_5\cdot SO_2Cl$. *B.* Durch Zusammenreiben von äthansulfonsaurem Natrium mit PCl_5 (GERHARDT, CHANCEL, *J.* **1852**, 434). Beim Einleiten von Chlor in eine wäßr. Lösung von Diäthylsulfoxyd (Bd. I, 346) (SPRING, WINSSINGER, *B.* **15**, 447). — Flüssig. Kp: 177,5° (korr.) (CARIUS, *J. pr.* [2] **2**, 264), 171° (OTTO, *B.* **15**, 122). $D^{22,5}$: 1,357 (G., CH.). — Wird durch Wasser wenig zersetzt (VOIGT, *A.* **119**, 152). Gibt bei der Reduktion mit Zink und verdünnter Schwefelsäure Äthylmercaptan (V.). Wird durch Zinkstaub in Alkohol zu Äthansulfinsäure reduziert (AUTENRIETH, *A.* **259**, 364). Liefert bei Einw. von PCl_5 Äthylchlorid, Thionylchlorid und Phosphoroxychlorid (CA., *A.* **114**, 142). Gibt mit Ammoniak Äthansulfonsäureamid (JAMES, *J. pr.* [2] **26**, 384). Setzt sich mit Natriumäthylat zu Äthansulfonsäureäthylester um (CA., *J. pr.* [2] **2**, 267). Wird durch absoluten Alkohol erst beim Erhitzen im geschlossenen Rohr leicht zersetzt; dabei entstehen SO_2 und C_2H_5Cl neben Äthansulfonsäureäthylester (CA., *J. pr.* [2] **2**, 266).

Äthansulfonsäureamid $C_2H_7O_2NS = C_2H_5\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus Äthansulfonsäurechlorid und NH_3 (JAMES, *J. pr.* [2] **26**, 384). — Prismen (aus Äther). F: 58° (J.; DUGUET, *R.* **21**, 76).

Äthansulfonylcyanamid, Äthylsulfoncyaminsäure $C_3H_6O_2N_2S = C_2H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot CN$. *B.* Die Natriumverbindung entsteht beim Eintragen einer absolut-alkoholischen Lösung von 6 g Äthansulfonsäurechlorid in ein Gemisch aus 6 g Natriumcyanamid und Aceton; man führt sie in die Silberverbindung über und zerlegt diese mit Salzsäure (HEBENSTREIT, *J. pr.* [2] **41**, 115). — Säulen (aus Wasser). F: 134°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in warmem Alkohol. — $NaC_3H_5O_2N_2S + H_2O$. Nadeln. F: 88°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas schwerer in Alkohol und Essigester, unlöslich in Äther. — $AgC_3H_5O_2N_2S$. Säulen. F: 85°. Leicht löslich in heißem Wasser.

Verbindung $C_6H_{15}O_7NS_3 = (C_2H_5\cdot SO_2)_3NO$ (?) s. bei Äthansulfinsäure S. 2.

1-Chlor-äthan-sulfonsäure-(1) $C_2H_5O_3ClS = CH_3\cdot CHCl\cdot SO_3H$ s. Bd. I, S. 607.

2-Chlor-äthan-sulfonsäure-(1), β-Chlor-äthan-α-sulfonsäure $C_2H_5O_3ClS = CH_2Cl\cdot CH_2\cdot SO_3H$. *B.* Aus Äthylchlorid und SO_3, neben anderen Produkten (v. PURGOLD, *Z.* **1868**,

669; *B.* 6, 502). Bei der Oxydation von β.β'-Dichlor-diäthyl-disulfid (Bd. I, S. 349) durch Salpetersäure (SPRING, LECRENIER, *Bl.* [2] **48**, 629). Bei der Oxydation von β-Chlor-äthyl-rhodanid mit rauchender Salpetersäure (JAMES, *J. pr.* [2] **20**, 353). Aus Äthylensulfonsäure mit konz. Salzsäure bei 130° (KOHLER, *Am.* **20**, 690). Das Ammoniumsalz bildet sich beim Erwärmen von Äthan-α.β-disulfonsäure-dichlorid mit Acetamid in Eisessig auf dem Wasserbade (KOHLER, *Am.* **19**, 749). Das β-Chlor-äthan-α-sulfonsäurechlorid entsteht (neben anderen Produkten) beim Erhitzen von Äthan-α.β-disulfonsäuredichlorid (KOHLER, *Am.* **19**, 737), ferner bei Einw. von PCl_5 auf Äthan-α.β-disulfonsäuredichlorid (KÖNIGS, *B.* **7**, 1163) oder auf isäthionsaure Salze (KOLBE, *A.* **122**, 38). Durch Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 100° wird das Chlorid unter Bildung von β-Chlor-äthan-α-sulfonsäure zerlegt (KOLBE, *A.* **122**, 40). Zur Gewinnung der Säure in fester Form zerlegt man ihr Bariumsalz mit Schwefelsäure (JAMES, *J. pr.* [2] **31**, 412) oder ihr Bleisalz mit Schwefelwasserstoff (HÜBNER, *A.* **223**, 217) und dampft die filtrierte Lösung ein. — Äußerst zerfließliche Krystalle (H.). Zersetzt sich nicht beim Erhitzen mit Wasser (KOLBE, *A.* **122**, 40). Das Ammoniumsalz gibt beim Erhitzen mit Ammoniak im Rohr auf 100° Taurin $H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ (KOLBE, *A.* **122**, 44).

$NH_4C_2H_4O_3ClS$. Nadeln oder Tafeln. F: 192° (KOHLER, *Am.* **19**, 749). Leicht löslich in Alkohol und Wasser (HÜBNER, *A.* **223**, 214). — $NaC_2H_4O_3ClS + H_2O$. Zerfließliche Täfelchen (H.). — $KC_2H_4O_3ClS$ (KOHLER, *Am.* **20**, 691). — $Cu(C_2H_4O_3ClS)_2 + 3H_2O$. Blaßblaue Tafeln (H.). — $Cu(C_2H_4O_3ClS)_2 + 4H_2O$. Blaue viereckige Tafeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (JAMES, *J. pr.* [2] **26**, 383). — $AgC_2H_4O_3ClS$. Prismen (KOLBE, *A.* **122**, 41). — $Mg(C_2H_4O_3ClS)_2 + 4H_2O$. Krystallmasse. Sehr leicht in Wasser löslich (H.). — $Ca(C_2H_4O_3ClS)_2 + 2H_2O$. Kleinkrystallinische Masse. Leicht löslich in Wasser (H.). — $Sr(C_2H_4O_3ClS)_2 + 2H_2O$. Nadeln (J., *J. pr.* [2] **26**, 383). — $Ba(C_2H_4O_3ClS)_2 + H_2O$. Tafeln. Leicht löslich in Wasser (H.). — $Ba(C_2H_4O_3ClS)_2 + 2H_2O$. Nadeln (J., *J. pr.* [2] **20**, 354). — $Zn(C_2H_4O_3ClS)_2 + 4H_2O$. Zerfließliche Tafeln (H.). — $Zn(C_2H_4O_3ClS)_2 + 6H_2O$. Blättchen. Unlöslich in absolutem Alkohol und Äther (J., *J. pr.* [2] **26**, 383). — $Pb(C_2H_4O_3ClS)_2$. Warzen (J., *J. pr.* [2] **31**, 412). — $Pb(C_2H_4O_3ClS)_2 + 2H_2O$. Säulen (H.). — $Mn(C_2H_4O_3ClS)_2 + 4H_2O$. Kryställchen. Sehr leicht löslich in Wasser (H.). — $Fe(C_2H_4O_3ClS)_2 + 4H_2O$. Blaßgrüne Krystalle (H.).

β-Chlor-äthan-α-sulfonsäure-chlorid $C_2H_4O_2Cl_2S = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus β-chlor-äthan-α-sulfonsaurem Kalium und PCl_5 (JAMES, *J. pr.* [2] **26**, 383). Weitere Bildungsweisen s. o. im Artikel β-Chlor-äthan-α-sulfonsäure. — Senfölartig riechendes Öl. Kp: 200° bis 203° (J., *J. pr.* [2] **26**, 383); Kp_{30}: 125—127° (KÖNIGS, *B.* **7**, 1163). — Wird von Wasser in der Kälte äußerst langsam zersetzt (Ko., *A.* **122**, 40). Gibt mit PCl_5 bei 200° Äthylendichlorid (KÖNIGS). Liefert mit Ammoniakgas Anhydrotaurin $\begin{matrix} CH_2 \cdot NH \\ \vdots \quad \vdots \\ CH_2 \cdot SO_2 \end{matrix}$ (Syst. No. 4190) (J., *J. pr.* [2] **34**, 350). Gibt beim Erhitzen mit Alkohol auf 100° anscheinend keinen Äthylester (KOLBE). Liefert mit Natriumäthylat das Natriumsalz der β-Äthoxy-äthan-α-sulfonsäure $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3Na$ (BUCHANAN, *C. r.* **65**, 418; *A. Spl.* **5**, 379; HÜBNER, *A.* **223**, 218).

1.2 (?)-Dichlor-äthan-sulfonsäure-(1) $C_2H_4O_3Cl_2S$ s. S. 6.

2-Brom-äthan-sulfonsäure-(1), β-Brom-äthan-α-sulfonsäure $C_2H_5O_3BrS = CH_2Br \cdot CH_2 \cdot SO_3H$. *B.* Durch Erhitzen von Äthylensulfonsäure mit konz. Bromwasserstoffsäure (KOHLER, *Am.* **20**, 691). Durch allmählichen Zusatz von Natriumsulfit zu einer siedenden Lösung von Äthylendibromid in wäßr. Alkohol (K.). — $NaC_2H_4O_3BrS$. — $KC_2H_4O_3BrS$. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Äthanthiosulfonsäure $C_2H_6O_2S_2 = C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot SH$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei der Einw. von Äthansulfonsäurechlorid auf Schwefelnatrium (SPRING, *B.* **7**, 1162). Durch Einw. von Jod auf ein Gemisch von Schwefelnatrium und äthansulfinsaurem Natrium (OTTO, TRÖGER, *B.* **24**, 1144). — Einw. von PCl_5 auf das Kaliumsalz: OTTO, RÖSSING, *B.* **24**, 1156. Das Kaliumsalz setzt sich mit Äthylbromid zu Diäthyldisulfoxyd $C_4H_{10}O_2S_2$ (Bd. I, S. 348) um (OTTO, *B.* **15**, 123).

3. Sulfonsäuren $C_3H_8O_3S$.

1. ***Propan-sulfonsäure-(1), Propan-α-sulfonsäure, „Propylsulfonsäure"*** $C_3H_8O_3S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$. *B.* Aus Propylmercaptan durch Oxydation mit Salpetersäure (DUGUET, *R.* **21**, 77). — Freies Chlor wirkt auf Propansulfonsäure nicht ein (SPRING, WINSSINGER, *B.* **16**, 327). Beim Erhitzen von 3 Mol.-Gew. Propansulfonsäure mit 2 Mol.-Gew. ICl_3 auf 150—160° entsteht die Doppelverbindung aus 1 Mol. Chlorpropansulfonsäure und 3 Mol. Propansulfonsäure (S. 8), ferner 1.1.1-Trichlor-propan (S., W.). Wendet

man auf 1 Mol. Propansulfonsäure 6 Mol. ICl_3 an, so entsteht bei 150—160° erst die Doppelverbindung aus 1 Mol. Chlorpropansulfonsäure und 1 Mol. Propansulfonsäure (s. u.), später Tetrachlorkohlenstoff und Hexachloräthan (S., W.).

Verbindung $C_{12}H_{31}O_{12}ClS_4 = C_3H_6Cl\cdot SO_3H + 3CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen von 3 Mol.-Gew. Propan-sulfonsäure-(1) mit 2 Mol.-Gew. ICl_3 auf 150—160° (SPRING, WINSSINGER, *B.* **16**, 327). — Krystalle. — $Ba_2(C_3H_6O_3ClS)(C_3H_7O_3S)_3$.

Verbindung $C_6H_{15}O_6ClS_2 = C_3H_6Cl\cdot SO_3H + CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_3H$. *B.* Bei $1^1/_2$tägigem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Propan-sulfonsäure-(1) mit 6 Mol.-Gew. ICl_3 auf 150—160° (SPRING, WINSSINGER, *B.* **16**, 328). — $Ba(C_3H_6O_3ClS)(C_3H_7O_3S) + {}^1/_2H_2O$.

Propan-α-sulfonsäure-chlorid $C_3H_7O_2ClS = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Propan-α-sulfonsäure mit PCl_5 (DUGUET, *R.* 21, 77). — Flüssigkeit von stechendem Geruch. Kp: 180° (Zers.); Kp_{13}: 77,3—78°. D_4^{15}: 1,2826. — Reagiert mit Wasser erst in der Wärme.

Propan-α-sulfonsäure-amid $C_3H_9O_2NS = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Propan-α-sulfonsäurechlorid in Äther mit trocknem Ammoniak (DUGUET, *R.* **21**, 79). — Prismen (aus Äther). F: 52°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Äther. — Wird durch Wasser allein erst nach längerem Kochen, bei Gegenwart einer Säure oder eines Alkalis schon in der Kälte zersetzt.

2. ***Propan-sulfonsäure-(2). Propan-β-sulfonsäure. „Isopropylsulfonsäure"*** $C_3H_8O_3S = (CH_3)_2CH\cdot SO_3H$. *B.* Aus Isopropylmercaptan durch Salpetersäure (CLAUS, *B.* **5**, 660). Aus Diisopropylsulfid durch Salpetersäure (C., *B.* **8**, 532). Aus Isopropyljodid und Kaliumsulfit (C., *B.* **5**, 661). — Krystallinisch, zerfließlich (C., *B.* **8**, 533). Schmilzt unter 100° (C., *B.* **5**, 660). Die Salze sind äußerst löslich (C., *B.* **8**, 533). — $KC_3H_7O_3S$. Blättchen (STUFFER, *B.* **23**, 3228).

Chlorid $C_3H_7O_2ClS = (CH_3)_2CH\cdot SO_2Cl$. Flüssig. Kp_{18}: 79° (DUGUET, *C.* **1906** I, 1529; *R.* **25**, 215).

Amid $C_3H_9O_2NS = (CH_3)_2CH\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid mit NH_3 in trocknem Äther (DUGUET, *C.* **1906** I, 1529; *R.* **25**, 215). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 60°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther.

4. Sulfonsäuren $C_4H_{10}O_3S$.

1. ***Butan-sulfonsäure-(1), Butan-α-sulfonsäure*** $C_4H_{10}O_3S = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_3H$. *B.* Durch Oxydation von Butylmercaptan mit HNO_3 (GRABOWSKI, *A.* **175**, 344). — Dicker Sirup. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, viel schwerer in Äther (G.). — $NaC_4H_9O_3S$. Tafeln (G.). — $Cu(C_4H_9O_3S)_2 + 5H_2O$ (G.). — $AgC_4H_9O_3S$. Blättchen (G.). — $Ca(C_4H_9O_3S)_2 + 2H_2O$ (G.). — $Ba(C_4H_9O_3S)_2 + H_2O$. Ziemlich große Blätter (G.; vgl. G., A. SAIZEW, *A.* **171**, 253). — $Pb(C_4H_9O_3S)_2$. Blättchen. Schwer löslich in Alkohol (G.). — $Pb(C_4H_9O_3S)_2 + 2Pb(OH)_2$. Undeutlich krystallinisches Pulver. Ziemlich schwer löslich in Wasser (G.).

Chlorid $C_4H_9O_2ClS = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2Cl$. Bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Kp_{18}: 96—97° (DUGUET, *C.* **1906** I, 1529; *R.* **25**, 216).

Amid $C_4H_{11}O_2NS = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot NH_2$. Täfelchen (aus Äther + Ligroin). F: 45°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol; unlöslich in Ligroin (DUGUET).

2. ***2-Methyl-propan-sulfonsäure-(1), β-Methyl-propan-α-sulfonsäure, Isobutan-α-sulfonsäure*** $C_4H_{10}O_3S = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot SO_3H$. *B.* Bei der Oxydation von Isobutylmercaptan mit HNO_3 (MYLIUS, *B.* **5**, 978). — Die freie Säure ist ein Sirup. Die Salze sind sehr leicht löslich in Wasser. — $AgC_4H_9O_3S$. Schuppen. — $Ba(C_4H_9O_3S)_2$. Nadeln.

Chlorid $C_4H_9O_2ClS = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot SO_2Cl$. Flüssig. Kp: 189—191° (PAULY, *B.* **10**, 942); Kp_{13}: 79,5—80° (DUGUET, *R.* **21**, 80).

Amid $C_4H_{11}O_2NS = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot NH_2$. Farblose Flüssigkeit. F: 14—16°. Löslich in Alkohol und Äther (DUGUET, *R.* **21**, 81).

5. Isopentansulfonsäure, „Isoamylsulfonsäure" $C_5H_{12}O_3S = C_5H_{11}\cdot SO_3H$.

B. Bei der Einw. von Salpetersäure auf Isoamylmercaptan (ERDMANN, GERATHEWOHL, *J. pr.* [1] **34**, 447; vgl. A. W. HOFMANN, *A.* **69**, 227 Anm.) oder auf Isoamylrhodanid (MEDLOCK, *A.* **69**, 224). — Die freie Säure ist ein Sirup, der im Vakuum körnig-krystallinisch erstarrt (M.). — Gibt beim Einleiten von Chlor im Sonnenlicht Chlorisopentansulfonsäure und Isoamylchlorid (SPRING, WINSSINGER, *B.* **17**, 537). Mit Jodtrichlorid entstehen bei 130° im zugeschmolzenen Rohr Chlorisopentansulfonsäure, $C_5H_9Cl_3$ und $C_5H_8Cl_4$ (S., W.). —

$Cu(C_5H_{11}O_3S)_2$. Blättchen (aus absolutem Alkohol) (M.). — $AgC_5H_{11}O_3S$. Tafeln (E., G.). — $Ba(C_5H_{11}O_3S)_2$ (bei 100°) (E., G.; H.). Blättchen. Löslich in 10 Tln. Wasser von 19° (E., G.).

Chlorisopentansulfonsäure $C_5H_{11}O_3ClS = C_5H_{10}Cl \cdot SO_3H$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in Isopentansulfonsäure im Sonnenlicht oder beim Erhitzen dieser Säure mit 2/3 Mol.-Gew. Jodtrichlorid im geschlossenen Rohr auf 130° (SPRING, WINSSINGER, *B.* **17**, 537). — $Ba(C_5H_{10}O_3ClS)_2$. Krystallisiert schwer. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Doppelsalze mit isopentansulfonsaurem Barium (S., W.). $Ba(C_5H_{10}O_3ClS)_2 + Ba(C_5H_{11}O_3S)_2 + 2H_2O$. — $Ba(C_5H_{10}O_3ClS)_2 + Ba(C_5H_{11}O_3S)_2 + BaCl_2 + 2H_2O$.

Isopentansulfonsäurechlorid $C_5H_{11}O_2ClS = C_5H_{11} \cdot SO_2Cl$. Destilliert unter normalem Druck nicht unzersetzt (ENGELHARDT, *J.* **1864**, 505). Kp_{13}: 97,5—98° (DUGUET, *R.* **21**, 80).

Isopentansulfonsäureamid $C_5H_{13}O_2NS = C_5H_{11} \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Flüssig. F: +3° (DUGUET, *R.* **21**, 82). Leicht löslich in Alkohol und Äther, weniger in Wasser.

6. Sulfonsäuren $C_6H_{14}O_3S$.

1. ***n-Hexan-sulfonsäure von Worstall*** $C_6H_{14}O_3S = C_6H_{13} \cdot SO_3H$. *B.* Durch rauchende Schwefelsäure aus siedendem Hexan (WORSTALL, *Am.* **20**, 666). — Dicke hellbraune Flüssigkeit. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther und Chloroform. — $Ba(C_6H_{13}O_3S)_2$. Tafeln. Sehr leicht löslich. — $Pb(C_6H_{13}O_3S)_2$. Sehr leicht löslich.

2. ***n-Hexan-sulfonsäure von Pelouze, Cahours*** $C_6H_{14}O_3S = C_6H_{13} \cdot SO_3H$. *B.* Bei der Oxydation von Hexylmercaptan (Bd. I, S. 409) (PELOUZE, CAHOURS, *A.* **127**, 192). — Sirup. — $Ba(C_6H_{13}O_3S)_2$ (bei 100°). Schuppen.

7. Sulfonsäuren $C_7H_{16}O_3S$.

1. ***Heptan-sulfonsäure-(1)*** $C_7H_{16}O_3S = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Behandeln von Di-n-heptyl-sulfoxyd $(C_7H_{15})_2SO$ mit Chlor bei Gegenwart von Wasser, neben chlorierten Heptansulfonsäuren und anderen Verbindungen (SPRING, WINSSINGER, *Bl.* [2] **49**, 72). Durch Einw. von mäßig konz. Salpetersäure auf n-Heptyl-thiocyanat (BOGERT, *Am. Soc.* **25**, 289). — Schmilzt etwas oberhalb 15° (W., *J.* **1887**, 1280). Gibt bei längerer Einw. von Chlor im Sonnenlicht Dichlor- und Trichlor-n-heptan-sulfonsäure (s. u.) (S., W., *Bl.* [2] **49**, 70). Gibt beim Erhitzen mit ICl_3 auf 170° Trichlor-heptansulfonsäure, Pentachlorönanthsäure und eine ölige Hexachloroxyönanthsäure $C_7H_8O_3Cl_6$ (S., W., *Bl.* [2] **49**, 71). — Bariumsalz. Säulen. Schwer löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol (B.).

Dichlorheptansulfonsäure $C_7H_{14}O_3Cl_2S = C_7H_{13}Cl_2 \cdot SO_3H$. *B.* Bei 7—8-stündiger Einw. von Chlor auf Heptan-sulfonsäure-(1) im Sonnenlicht (SPRING, WINSSINGER, *Bl.* [2] **49**, 70). — $Ba(C_7H_{13}O_3Cl_2S)_2$.

Trichlorheptansulfonsäure $C_7H_{13}O_3Cl_3S = C_7H_{12}Cl_3 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Einleiten von Chlor bis zur Sättigung in Heptan-sulfonsäure-(1) oder beim Erhitzen dieser Säure mit ICl_3 auf 170° (SPRING, WINSSINGER, *Bl.* [2] **49**, 70). — Zersetzt sich leicht beim Kochen mit Wasser in H_2SO_4 und Chlorderivate des Heptans.

2. ***Heptan-sulfonsäure*** $C_7H_{16}O_3S = C_7H_{15} \cdot SO_3H$. *B.* Durch rauchende Schwefelsäure aus siedendem Heptan (WORSTALL, *Am.* **20**, 669). — Dicker brauner Sirup. — $Ba(C_7H_{15}O_3S)_2$. Sehr leicht löslich. — $Pb(C_7H_{15}O_3S)_2$. Sehr leicht löslich.

1-Nitro-heptan-sulfonsäure-(x) $C_7H_{15}O_5NS = O_2N \cdot C_7H_{14} \cdot SO_3H$ aus 1-Nitro-heptan s. Bd. I, S. 156.

8. n-Octan-sulfonsäure $C_8H_{18}O_3S = C_8H_{17} \cdot SO_3H$. *B.* Durch Einw. von rauchender Schwefelsäure auf siedendes Octan (WORSTALL, *Am.* **20**, 672). — Dicker hygroskopischer Sirup. — $Ba(C_8H_{17}O_3S)_2$. Hellgelb. Sehr leicht löslich. — $Pb(C_8H_{17}O_3S)_2$. Sehr leicht löslich.

2. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n}O_3S$.

1. Äthensulfonsäure, Äthylensulfonsäure, „Vinylsulfonsäure" $C_2H_4O_3S = CH_2{:}CH \cdot SO_3H$. *B.* Aus dem Dichlorid der Äthan-disulfonsäure-(1.2) als Hauptprodukt der Umsetzung mit Wasser oder Alkoholen, auch mit Natriumacetat in Eisessig-Lösung (KOHLER, *Am.* **19**, 737; **20**, 680). Durch Destillation des Chlorids der 2-Brom-äthansulfonsäure-(1) unter Überdruck und Kochen des Destillats mit Wasser (K., *Am.* **20**, 680). — *Darst.* Durch Erhitzen des Kaliumsalzes der Acetylisäthionsäure $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$

(K., *Am.* **20**, 682). — Ölige Flüssigkeit. In allen Verhältnissen mischbar mit Wasser, Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Äther und Chloroform (K., *Am.* **20**, 682). — Die Säure reduziert schon in der Kälte Permanganat und ammoniakalische Silberlösung unter Bildung von CO_2, H_2O und H_2SO_4 (K., *Am.* **20**, 686). Reduktion zu Äthansulfonsäure erfolgt beim Erhitzen mit Phosphor und HI auf 170° (K., *Am.* **20**, 687). Bromwasser liefert α-Brom-äthylen-α-sulfonsäure (Bd. I, S. 724) (K., *Am.* **20**, 692; **21**, 349). Ammoniumsulfit liefert Äthan-α.β-disulfonsäure (K., *Am.* **19**, 732). Durch Kochen mit Wasser oder Alkalien entsteht Isäthionsäure (K., *Am.* **20**, 689). Durch Erhitzen mit Salzsäure erhält man 2-Chlor-äthansulfonsäure-(1) (K., *Am.* **20**, 690).

$NH_4C_2H_3O_3S$. Große Tafeln (aus Wasser) oder kurze Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 156° und erstarrt wieder zu einer hornigen, in Alkohol unlöslichen Masse. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich in kaltem wäßr. und siedendem absolutem Alkohol, unlöslich in Äther (KOHLER, *Am.* **20**, 683). — $NaC_2H_3O_3S$. Tafeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in 95%igem, unlöslich in absolutem Alkohol (K., *Am.* **20**, 685). — $KC_2H_3O_3S$. Tafeln (aus Wasser); Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich in siedendem 95%igem Alkohol (K., *Am.* **20**, 684). — $Ba(C_2H_3O_3S)_2 + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol (K., *Am.* **20**, 685). — $Pb(C_2H_3O_3S)_2 + 2H_2O$. Prismen (aus heißem Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser (K., *Am.* **20**, 685).

Chlorid $C_2H_3O_2ClS = CH_2{:}CH \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus äthensulfonsaurem Kalium mit PCl_5 in Chloroformsuspension (KOHLER, *Am.* **20**, 685). — Öl. Kp_{250}: 118—120°. Zersetzt sich bei Destillation unter gewöhnlichem Druck.

1-Chlor-äthen-sulfonsäure-(1), α-Chlor-äthylen-α-sulfonsäure $C_2H_3O_3ClS = CH_2{:}CCl \cdot SO_3H$ s. Bd. I, S. 724.

1-Brom-äthen-sulfonsäure-(1), α-Brom-äthylen-α-sulfonsäure $C_2H_3O_3BrS = CH_2{:}CBr \cdot SO_3H$ s. Bd. I, S. 724.

2. Propen-(1)-sulfonsäure-(3), β-Propylen-α-sulfonsäure, „Allylsulfonsäure" $C_3H_6O_3S = CH_2{:}CH \cdot CH_2 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Kochen von Allyljodid mit einer konz. Lösung von Kaliumsulfit entstehen Doppelsalze von allylsulfonsaurem Kalium und KI (v. RAD, *A.* **161**, 218). Aus Allylalkohol und $(NH_4)HSO_3$ bei 100° (ROSENTHAL, *A.* **233**, 38). Aus dem Diäthylester der schwefligen Säure beim Schütteln mit Allyljodid und Kalilauge (ARBUSOW, PISCHTSCHIMUKA, *Ж.* **41**, 453; *C.* **1909** II, 685). — $4KC_3H_5O_3S + KI$. Nadeln. Unbeständig an der Luft (A., P.). — $Ba(C_3H_5O_3S)_2$. Amorph. Unlöslich in Alkohol (Ro.).

3. Hexadecen-(1)-sulfonsäure-(x), Cetensulfonsäure $C_{16}H_{32}O_3S = C_{16}H_{31} \cdot SO_3H$. *B* Aus Ceten und Schwefelsäureanhydrid (LASARENKO, *B.* **7**, 125). — Wachsähnliche Masse. F: 18°. Unlöslich in Wasser. — $KC_{16}H_{31}O_3S$. Blättchen. F: 105—110°. Löst sich in 98—99 Tln. Wasser.

3. Monosulfonsäure $C_nH_{2n-2}O_3S$.

Hexadecin-(1)-sulfonsäure-(1), Tetradecylacetylensulfonsäure $C_{16}H_{30}O_3S = CH_3 \cdot [CH_2]_{13} \cdot C{:}C \cdot SO_3H$. *B.* Aus Tetradecylacetylen und konz. Schwefelsäure (KRAFFT, HEIZMANN, *B.* **33**, 3588). — $Ba(C_{16}H_{29}O_3S)_2$.

B. Disulfonsäuren.

1. Disulfonsäuren $C_nH_{2n+2}O_6S_2$.

1. Methandisulfonsäure, Methionsäure $CH_4O_6S_2 = HO_3S \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ s. Bd. I, S. 579.

Chlormethandisulfonsäure $CH_3O_6ClS_2 = HO_3S \cdot CHCl \cdot SO_3H$ und ähnliche Verbindungen s. Bd. II, S. 25—26.

Dijodmethandisulfonsäure $CH_2O_6I_2S_2 = HO_3S\cdot CI_2\cdot SO_3H$ s. Bd. III, S. 20.

Nitromethandisulfonsäure $CH_3O_8NS_2 = HO_3S\cdot CH(NO_2)\cdot SO_3H$ s. Bd. II, S. 92.

2. Disulfonsäuren $C_2H_6O_6S_2$.

1. ***Äthan-disulfonsäure-(1.1), Äthan-a.a-disulfonsäure. C-Methyl-methionsäure*** $C_2H_6O_6S_2 = HO_3S\cdot CH(CH_3)\cdot SO_3H$ und Derivate s. Bd. I, S. 606.

2. ***Äthan-disulfonsäure-(1.2), Äthan-a.β-disulfonsäure, „Äthylendisulfonsäure"*** („Disulfätholsäure") $C_2H_6O_6S_2 = HO_3S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_3H$. *B.* Durch Oxydation von Äthylendimercaptan mit rauchender Salpetersäure (WERNER, *J.* **1862**, 425). Bei der Oxydation von Trithiokohlensäureäthylenester $\begin{matrix}CH_2\cdot S\\ \vdots \\ CH_2\cdot S\end{matrix}\!\!>CS$ (Syst. No. 2738) mit rauchender Salpetersäure (HUSEMANN, *A.* **126**, 272). Bei der Oxydation der Verbindung $\begin{matrix}CH_2\cdot S\\ \vdots \\ CH_2\cdot S\end{matrix}\!\!>C:NH\cdot HCl$ (Syst. No. 2738) mit Salpetersäure (MIOLATI, *A.* **262**, 66). Bei der Oxydation von Äthylendirhodanid mit Salpetersäure (BUFF, *A.* **100**, 232). Beim Kochen mit Äthylendibromid mit Kaliumsulfitlösung (BENDER, *A.* **148**, 99). Bei anhaltendem Kochen von 1.1.2-Tribrom-äthan mit Ammoniumsulfitlösung, neben anderen Produkten (MONARI, *B.* **18**, 1350). Durch Einw. von Ammoniumsulfit auf Äthylensulfonsäure $CH_2:CH\cdot SO_3H$ (KOHLER, *Am.* **19**, 732). Beim Erhitzen von Propionamid oder Propionitril mit rauchender Schwefelsäure (BUCKTON, A. W. HOFMANN, *A.* **100**, 148, 150). — *Darst.* Durch Eintragen von Äthylendibromid in eine heiße, gesättigte, wäßr. Lösung von Natriumsulfit am Rückflußkühler, bis der Geruch von SO_2 wahrnehmbar wird; beim Erkalten krystallisiert das Natriumsalz aus (KOHLER, *Am.* **19**, 732). Man erhitzt 95 g Äthylendibromid mit einer gesättigten Lösung von 120 g neutralem Ammoniumsulfit bis zur Auflösung des Bromids, stellt das Bariumsalz dar und führt dieses in das Natriumsalz über (AUTENRIETH, RUDOLPH, *B.* **34**, 3473). — Freie Äthandisulfonsäure wird durch Zerlegung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen der filtrierten Lösung erhalten (HUSEMANN, *A.* **126**, 273).

Sehr zerfließliche Krystallmasse mit 1 Mol. H_2O (HU., *A.* **126**, 273); verliert beim Erwärmen auf dem Wasserbade das Krystallwasser (MIOLATI, *A.* **262**, 66). Krystallisiert aus Eisessig + etwas Essigsäureanhydrid in wasserfreien Nadeln (KOHLER). Schmelzpunkt der wasserfreien Verbindung: 100° (KOHLER), 104° (korr.) (MIOLATI). Leicht löslich in Alkohol (HU.). — Gibt beim Schmelzen des Natriumsalzes mit Ätzkali Acetylen, Wasserstoff und Sulfite (BERTHELOT, *C. r.* **69**, 563).

$(NH_4)_2C_2H_4O_6S_2$. Prismen (HUSEMANN, *A.* **126**, 275). — $Na_2C_2H_4O_6S_2$. Monoklin-prismatische (*Groth, Ch. Kr.* **3**, 124) Krystalle. 1 Tl. wasserfreies Salz löst sich in 4269 Tln. gewöhnlichen Alkohols bei 21° (GUARESCHI, *G.* **9**, 88). — $Na_2C_2H_4O_6S_2 + 2H_2O$ (BENDER, *A.* **148**, 100; GUARESCHI, *G.* **9**, 88; OTTO, *J. pr.* [2] **36**, 438). Monoklin-prismatisch (REUSCH, *A.* **148**, 99; OTTO, *J. pr.* [2] **36**, 438; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 124). Nicht sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (B.). — $KC_2H_5O_6S_2 + 1^1/_2 H_2O$. Krystallkrusten (HU.). — $K_2C_2H_4O_6S_2$. Vierseitige Prismen (HU.). Löst sich in 2,64 Tln. Wasser von 17° (GUARESCHI). — $CuC_2H_4O_6S_2 + 4H_2O$. Hellblaue Prismen. Verliert $2^1/_2$ H_2O unter Grünfärbung bei 100°, den Rest bei 170° unter Weißfärbung (HU.). — $Ag_2C_2H_4O_6S_2 + AgC_2H_5O_6S_2 + 12H_2O$. Kugelige Krystallaggregate (HU.). — $Ag_2C_2H_4O_6S_2$. Täfelchen. Sehr löslich in Wasser (HU.). — $MgC_2H_4O_6S_2 + 3H_2O$. Prismen und Tafeln. Verliert die Hälfte des Krystallwassers bei 100°, den Rest bei 180° (HU.). — $CaC_2H_4O_6S_2$. Täfelchen (HU.). — $BaC_2H_4O_6S_2$. Prismen (aus heißem Wasser) (HU.). Löst sich in 21,6 Tln. Wasser von 21° und in 35,1 Tln. Wasser von 17° (GUARESCHI). — $BaC_2H_4O_6S_2 + 2H_2O$. Oktaeder (aus Wasser bei freiwilligem Verdunsten). Schwerer löslich als das wasserfreie Salz (HU.). — $ZnC_2H_4O_6S_2 + 6H_2O$. Täfelchen (HU.). — $Hg_2C_2H_4O_6S_2 + H_2O$. Krusten. Leicht löslich (HU.). — $HgC_2H_4O_6S_2 + 6H_2O$. Prismen. Schwer löslich (HU.). — $PbC_2H_4O_6S_2 + 1^1/_2 H_2O$. Blättchen (HU.).

Diäthylester $C_6H_{14}O_6S_2 = C_2H_5\cdot O_3S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_3\cdot C_2H_5$. *B.* Durch gelindes Erwärmen des Silbersalzes der Äthan-disulfonsäure-(1.2) mit überschüssigem Äthyljodid (AUTENRIETH, BERNHEIM, *B.* **37**, 3806). — Prismen (aus Alkohol oder Äther, bezw. Benzol + Petroläther). F: 77,5°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, siedendem Alkohol, schwer in kaltem Äther, Alkohol. — Wird von Wasser oder Alkalien leicht verseift. Liefert mit alkoholischem Ammoniak viel äthandisulfonsaures Ammonium und etwas äthandisulfosaures Äthylamin.

Äthan-a.β-bis-[sulfonsäurechlorid] $C_2H_4O_4Cl_2S_2 = ClO_2S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kalium- oder dem Natriumsalz der Äthan-disulfonsäure-(1.2) mit Phosphorpentachlorid (KÖNIGS, *B.* **7**, 1163; KOHLER, *Am.* **19**, 734; AUTENRIETH, RUDOLPH, *B.* **34**, 3474). Durch

Einw. von Phosgen auf die freie Äthandisulfonsäure (KOH., *Am.* **19**, 736). — Nadeln (aus Äther) (KOE.); Tafeln (aus Chloroform) (KOH.). F: 91° (KOE., A., R.), 95° (KOH.). Fängt bei 80° an zu sublimieren (KOH.). — Beim Erwärmen von Äthandisulfonsäuredichlorid auf 160° wird SO_2 abgespalten und β-Chlor-äthan-α-sulfonsäurechlorid $CH_2Cl\cdot CH_2\cdot SO_2Cl$ gebildet (KOH.). Äthandisulfonsäuredichlorid wird von Wasser, besonders in der Kälte, ziemlich langsam zersetzt; es wird dabei hauptsächlich Äthylensulfonsäure gebildet; gleichzeitig erfolgt Regenerierung von Äthan-disulfonsäure-(1.2) in geringerer Menge (KOH.). Alkohol wirkt wesentlich schneller zersetzend als Wasser; als Zersetzungsprodukte treten auf Äthandisulfonsäure, Äthylensulfonsäure, Diäthyläther und Äthylchlorid (KOH.). Beim Erhitzen von Äthandisulfonsäuredichlorid mit 1 Mol.-Gew. PCl_5 auf 150—160° entsteht β-Chlor-äthan-α-sulfonsäurechlorid (KOE.). Bei der Einw. von Ammoniak entsteht Anhydrotaurin $\begin{matrix}CH_2\cdot SO_2\\ \vdots\\ CH_2\cdot NH\end{matrix}$ (KOH.). Bei der Einw. von Anilin in Benzollösung entsteht Äthylensulfonsäureanilid $CH_2{:}CH\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1665) (A., R.; vgl. KOH.).

Äthan-diselenonsäure-(1.2) $C_2H_6O_6Se_2 = HO_3Se\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SeO_3H$ s. S. 27.

3. Disulfonsäuren $C_3H_8O_6S_2$.

1. ***Propan-disulfonsäure-(1.2), Propan-α.β-disulfonsäure*** $C_3H_8O_6S_2 = HO_3S\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot SO_3H$. *B.* Aus Butyramid und rauchender Schwefelsäure (BUCKTON, A. W. HOFMANN, *A.* **100**, 153). Aus Buttersäure und Chlorsulfonsäure bei 140° (BAUMSTARK, *A.* **140**, 83). Beim Kochen von 1 Tl. Propylendibromid mit 10 Tln. einer gesättigten wäßr. Lösung von $(NH_4)_2SO_3$ (MONARI, *B.* **18**, 1344). — Sirup. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (M.). — $Na_2C_3H_6O_6S_2 + H_2O$ (aus Wasser). Krystalle. Krystallisiert aus Alkohol wasserfrei (M.). — $BaC_3H_6O_6S_2$. Krystalle (BU., H.). Schwer löslich in Wasser (M.). Wird bei 200° nicht verändert (M.). — $PbC_3H_6O_6S_2$ (BA.).

Dichlorid $C_3H_6O_4Cl_2S_2 = ClO_2S\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus propan-α.β-disulfonsaurem Natrium mit PCl_5 (AUTENRIETH, RUDOLPH, *B.* **34**, 3477). — Blättchen (aus Petroläther). F: 48°. Ziemlich schwer löslich in Petroläther, sonst leicht löslich. — Bei der Einw. von Anilin in Benzollösung entsteht Propylensulfonsäureanilid $CH_3\cdot CH{:}CH\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_5$.

2. ***Propan-disulfonsäure-(1.3), Propan-α.γ-disulfonsäure, „Trimethylendisulfonsäure"*** $C_3H_8O_6S_2 = HO_3S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_3H$. *B.* Beim Kochen von 1 Tl. Trimethylendibromid mit 8 Tln. einer gesättigten Lösung von $(NH_4)_2SO_3$ (MONARI, *B.* **18**, 1345). — Krystallisiert (über H_2SO_4) in Nadeln (M.). Zerfließlich (M.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (M.). Zersetzt sich beim Schmelzen (M.). — $(NH_4)_2C_3H_6O_6S_2$. Krystalle. In Wasser leicht löslich, in Alkohol und Äther unlöslich (AUTENRIETH, BERNHEIM, *B.* **37**, 3808). — $Na_2C_3H_6O_6S_2 + 4^1/_2H_2O$. Prismatische Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser (M.). — $Ag_2C_3H_6O_6S_2$. Prismen. Leicht löslich in Wasser (A., B.). — $BaC_3H_6O_6S_2 + 2H_2O$. Prismen (aus Wasser). Verliert über H_2SO_4 alles Krystallwasser. Wird durch Alkohol wasserfrei ausgeschieden (M.).

Diäthylester $C_7H_{16}O_6S_2 = C_2H_5\cdot O_3S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_3\cdot C_2H_5$. *B.* Aus propan-α.γ-disulfonsaurem Silber mit Äthyljodid (AUTENRIETH, BERNHEIM, *B.* **37**, 3808). — Öl. — Liefert mit wäßr. oder alkoholischem Ammoniak propan-α.γ-disulfonsaures Ammonium.

4. Disulfonsäuren $C_4H_{10}O_6S_2$.

1. ***Butan-disulfonsäure-(2.2), Butan-β.β-disulfonsäure*** $C_4H_{10}O_6S_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(SO_3H)_2\cdot CH_3$ s. Bd. I, S. 668.

2. ***2-Methyl-propan-disulfonsäure-(1.2), β-Methyl-propan-α.β-disulfonsäure, Isobutan-α.β-disulfonsäure*** $C_4H_{10}O_6S_2 = HO_3S\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot SO_3H$. *B.* Aus Isobutylendibromid und Na_2SO_3 (HAGELBERG, *B.* **23**, 1089). — Sirup. — $BaC_4H_8O_6S_2$. Drusen (aus Alkohol).

5. n-Hexan-disulfonsäure $C_6H_{14}O_6S_2 = C_6H_{12}(SO_3H)_2$.

B. Durch Einleiten von SO_3 in siedendes Hexan (WORSTALL, *Am.* **20**, 667). — Dicker hygroskopischer Sirup. — Alle Salze sind in Wasser sehr leicht löslich. — $BaC_6H_{12}O_6S_2$. — $PbC_6H_{12}O_6S_2$.

6. n-Heptan-disulfonsäure $C_7H_{16}O_6S_2 = C_7H_{14}(SO_3H)_2$.

B. Durch Einleiten von SO_3 in siedendes Heptan (WORSTALL, *Am.* **20**, 670). — Breiige, dunkelbraune, sehr hygroskopische Masse. — $BaC_7H_{14}O_6S_2$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $PbC_7H_{14}O_6S_2$. Sehr leicht löslich in Wasser.

7. **n-Octan-disulfonsäure** $C_8H_{18}O_6S_2 = C_8H_{16}(SO_3H)_2$. *B.* Durch SO_3 aus siedendem Octan (WORSTALL, *Am.* **20**, 673). — Braune breiige hygroskopische Masse. — Alle Salze sind sehr leicht löslich.

2. Disulfonsäure $C_nH_{2n}O_6S_2$.

Isobutylendisulfonsäure $C_4H_8O_6S_2$ von ungewisser Konstitution s. Bd. II, S. 320.

C. Trisulfonsäuren.

Trisulfonsäuren $C_nH_{2n+2}O_9S_3$.

1. **Methantrisulfonsäure** $CH_4O_9S_3 = CH(SO_3H)_3$ s. Bd. II, S. 25.

2. **Äthan-trisulfonsäure-(1.1.2), Äthan-α.α.β-trisulfonsäure** $C_2H_6O_9S_3 = HO_3S\cdot CH_2\cdot CH(SO_3H)_2$ s. S. 18.

3. **Propan-trisulfonsäure-(1.2.3), Propan-α.β.γ-trisulfonsäure** $C_3H_8O_9S_3 = HO_3S\cdot CH_2\cdot CH(SO_3H)\cdot CH_2\cdot SO_3H$. *B.* Beim Kochen von 1.2.3-Trichlor-propan mit Kaliumsulfitlösung (SCHÄUFFELEN, *A.* **148**, 117). Durch Einw. einer konz. Lösung von Ammoniumsulfit auf 1.2.3-Tribrom-propan (SCHOBER, *Am.* **32**, 166). — $(NH_4)_3C_3H_5O_9S_3 + H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (SCHO.). Schmilzt oder verkohlt bei 360° nicht (SCHO.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol (SCHO.). — $Ba_3(C_3H_5O_9S_3)_2$. Krystallpulver. In Wasser sehr wenig löslich (SCHÄ.). — $Ba_3(C_3H_5O_9S_3)_2 + 5H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Schwer löslich in Alkohol und Wasser (SCHO.).

D. Oxy-sulfonsäuren.

1. Sulfonsäuren der Monooxyverbindungen.

Sulfonsäuren der Monooxyverbindungen $C_nH_{2n+2}O$.

1. **Sulfonsäuren des Methanols** CH_4O.

Methanolsulfonsäure, Oxymethansulfonsäure $CH_4O_4S = HO\cdot CH_2\cdot SO_3H$ s. Bd. I, S. 578.

Methanoldisulfonsäure, Oxymethandisulfonsäure $CH_4O_7S_2 = HO\cdot CH(SO_3H)_2$ s. Bd. II, S. 25.

Methanthioldisulfonsäure, Methylmercaptandisulfonsäure $CH_4O_6S_2 = HS\cdot CH(SO_3H)_2$ s. Bd. II, S. 95.

Methanoltrisulfonsäure, Oxymethantrisulfonsäure $CH_4O_{10}S_3 = HO\cdot C(SO_3H)_3$ s. Bd. III, S. 8.

Methanthioltrisulfonsäure, Methylmercaptantrisulfonsäure $CH_4O_9S_4 = HS\cdot C(SO_3H)_3$ s. Bd. III, S. 134.

2. **Sulfonsäuren des Äthanols** C_2H_6O.

Äthanol-(1)-sulfonsäure-(2), β-Oxy-äthan-α-sulfonsäure, Isäthionsäure $C_2H_6O_4S = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_3H$. *B.* Durch Einleiten von Äthylen in Chlorsulfonsäure (vgl. dazu KLASON, *J. pr.* [2] **19**, 234) und nachfolgendes Erwärmen auf 80° erhält man ein Produkt, das beim Behandeln mit Wasser neben anderen Verbindungen ein Anhydrid $C_2H_4O_3S$ [Nadeln; schmilzt oberhalb 240° unter Zersetzung] liefert; wird dieses Anhydrid mit Wasser

über 100° erhitzt, so entsteht Isäthionsäure (BAUMSTARK, *Z.* **1867**, 566). Bei der Einw. von SO_3 auf absoluten Alkohol entsteht Carbylsulfat $\begin{matrix}CH_2\cdot SO_2\\ CH_2\cdot O\cdot SO_2\end{matrix}\!>\!O$, das beim Erwärmen mit Wasser Isäthionsäure liefert (MAGNUS, *A.* **6**, 163; *Ann. d. Physik* **47**, 509). Isäthionsäure entsteht beim Kochen von Äthionsäure $HO_3S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot SO_3H$ mit Wasser (MAGNUS, *A.* **32**, 251). Bei Einw. von SO_3 auf äthylschwefelsaures Barium und Kochen des Reaktionsproduktes mit Wasser (MEVES, *A.* **143**, 196). Veresterte Isäthionsäure bildet sich bei Einw. von SO_3 auf Äther (aus intermediär entstandenem Diäthylsulfat) (WETHERILL, *A.* **66**, 117; E. ERLENMEYER, *A.* **162**, 379; vgl.: KLASON, *J. pr.* [2] **19**, 259; R. HÜBNER, *A.* **223**, 208). Isäthionsäure entsteht beim Erhitzen von Äthylenchlorhydrin mit Kaliumsulfitlösung auf 180° (COLLMANN, *A.* **148**, 107). Beim Kochen von Äthylendibromid oder Äthylenchlorobromid mit einer wäßr. Natriumsulfitlösung (JAMES, *Soc.* **43**, 43). Beim Erhitzen von Äthylenoxyd mit Kaliumdisulfitlösung auf 100° (E. ERLENMEYER, DARMSTÄDTER, *Z.* **1868**, 342). Bei der Oxydation von Monothioäthylenglykol (Bd. I, S. 470) mit Salpetersäure (CARIUS, *A.* **124**, 260). Durch Oxydation des Cysteins (aus Cystinsteinen) mit HNO_3 (NEUBERG, *B.* **35**, 3163). Aus Äthylensulfonsäure durch Kochen mit Wasser oder Alkalien (KOHLER, *Am.* **20**, 689). Aus Taurin mit Kaliumnitrit in verdünnter Salpetersäure (GIBBS, *J.* **1858**, 550). — *Darst.* Man leitet in 13 Tle. absoluten Äther bei 0° unter sorgfältigem Mischen 15 Tle. SO_3, gießt dann in viel Wasser, wäscht das abgeschiedene Diäthylsulfat mit Wasser bis zu neutraler Reaktion, trocknet es rasch über Schwefelsäure im Vakuum, behandelt es nochmals mit einer ihm gleichen Menge SO_3 und gießt wieder in Wasser. Die wäßr. Flüssigkeiten werden anhaltend mit Wasser gekocht, dann mit $BaCO_3$ neutralisiert und eingedampft. Erst krystallisiert methionsaures Barium und dann isäthionsaures Barium aus (R. HÜBNER, *A.* **223**, 211; vgl.: LIEBIG, *A.* **13**, 32; STEMPNEWSKI, Ж. **14**, 96; *B.* **15**, 947). Auch die angegebenen Bildungen aus äthylschwefelsaurem Barium und SO_3 (MEVES, *A.* **143**, 196) sowie aus Äthylen und Chlorsulfonsäure (KLASON, *J. pr.* [2] **19**, 254) lassen sich zur Darstellung von Isäthionsäure gebrauchen.

Die Isäthionsäure bildet einen stark sauren Sirup, der beim Stehen über H_2SO_4 zu einer strahlig-krystallinischen, äußerst hygroskopischen Masse erstarrt (CARL, *B.* **14**, 64). Elektrische Leitfähigkeit: COJAZZI, *G.* **30** I, 188. Verhält sich gegenüber Phenolphthalein, Lackmus, Orcin, Rosolsäure, Poirrier-Blau und Helianthin wie eine einbasische Säure (ASTRUC, *C. r.* **130**, 1563). Die verdünnte wäßr. Lösung der Isäthionsäure wird durch Kochen nicht zersetzt (LIEBIG, *A.* **13**, 33). Isäthionsäure wird von Chromsäure zu Sulfoessigsäure $HO_3S\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oxydiert (CARL, *B.* **14**, 64). Isäthionsaures Ammonium geht bei 230—240° in diisäthionsaures Ammonium (S. 15) über; daneben entsteht das Ammoniumsalz der Isäthionylisäthionsäure (S. 15) (CARL, *B.* **12**, 1604). Das Kaliumsalz gibt beim Schmelzen diisäthionsaures Kalium (KOHLER, *Am.* **20**, 689). Das Bariumsalz geht bei 190—210° in diisäthionsaures Barium über; bei 250° liefert es außerdem sulfoessigsaures Barium (CARL, *B.* **14**, 65). Beim Schmelzen von isäthionsaurem Kalium mit Kali entsteht Acetylen neben Wasserstoff und Kaliumsulfit (BERTHELOT, *C. r.* **69**, 564).

$NH_4C_2H_5O_4S$. Oktaeder (REGNAULT, *A.* **25**, 40) oder Tafeln (STRECKER, *A.* **91**, 100). F: 130° (CARL, *B.* **12**, 1604). — $KC_2H_5O_4S$. Säulen oder Blättchen (LIEBIG, *A.* **13**, 35). F: 190° (KOHLER, *Am.* **20**, 689). — $Cu(C_2H_5O_4S)_2 + 2H_2O$. Grüne Oktaeder (LIEBIG, *A.* **13**, 34). — $AgC_2H_5O_4S$. Nadeln. Sehr hygroskopisch (STEMPNEWSKI, Ж. **14**, 96; *B.* **15**, 947). — $Ba(C_2H_5O_4S)_2$. Rhombisch-bipyramidale (HAUSHOFER, *Z. Kr.* **4**, 571; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 124) Krystalle. In Wasser leicht löslich (MAGNUS, *A.* **6**, 167); löslich in 16,4 Tln. 60 %igem Alkohol bei 14° (CARL, *B.* **12**, 1606).

Verbindung von Isäthionsäure mit Dimethylsulfat („Dimethylisäthiondischwefelsäure") $C_4H_{12}O_8S_2 = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO(OH){<}{}^{O}_{O}{>}SO(O\cdot CH_3)_2$ (?). *B.* Zur Darstellung des Natriumsalzes reibt man 100 g isäthionsaures Natrium mit 67 g H_2SO_4 zusammen und versetzt das homogene Gemisch mit überschüssigem, absolutem Methylalkohol. Nach mehrtägigem Stehen filtriert man vom Natriumsulfat ab, verdunstet das Filtrat, löst den Rückstand in möglichst wenig Wasser, neutralisiert mit Soda und fällt die Lösung mit absolutem Alkohol. Man destilliert das alkoholische Filtrat dieses Niederschlages ab, trocknet den Rückstand bei 80° und krystallisiert ihn endlich aus siedendem absolutem Alkohol um (ENGELCKE, *A.* **218**, 273; vgl. GEUTHER, *A.* **218**, 291). — $NaC_4H_{11}O_8S_2$. Tafeln. Zerfließt an feuchter Luft (E.). Das trockne Salz zersetzt sich nicht bei 80° (E.). Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Methylalkohol, Isäthionsäure und Natriumdisulfat (E.). Wird durch die berechnete Menge Schwefelsäure und Zusatz von Methylalkohol nicht zerlegt (E.).

Verbindung von Isäthionsäure mit Diäthylsulfat („Diäthylisäthiondischwefelsäure") $C_6H_{16}O_8S_2 = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO(OH){<}{}^{O}_{O}{>}SO(O\cdot C_2H_5)_2$ (?). *B.* Das Natriumsalz entsteht aus isäthionsaurem Natrium durch Behandlung mit Schwefelsäure und

Alkohol (ENGELCKE, *A.* **218**, 279; vgl. GEUTHER, *A.* **218**, 291). — $NaC_6H_{15}O_8S_2$. Krystalle. Das trockne Salz zersetzt sich bei 65° (E.). Zerfließt an feuchter Luft (E.). Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Alkohol, Isäthionsäure und Natriumdisulfat (E.).

β-Äthoxy-äthan-α-sulfonsäure, Äthyläther-isäthionsäure $C_4H_{10}O_4S = C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus β-Chlor-äthan-α-sulfonsäurechlorid und überschüssigem Natriumäthylat in alkoholischer Lösung (BUCHANAN, *C. r.* **65**, 418; *A. Spl.* **5**, 379; R. HÜBNER, *A.* **223**, 218); ferner aus β-chlor-äthan-α-sulfonsaurem Natrium mit alkoholischer Natriumäthylatlösung (H., *A.* **223**, 223). Man zerlegt das erhaltene Natriumsalz mit Alkohol und H_2SO_4, isoliert die hierbei entstandene Verbindung von Äthylätherisäthionsäure und Äthylschwefelsäure (s. u.) mittels des Bleisalzes, zersetzt dieses mit H_2S, kocht die Flüssigkeit mit Wasser und neutralisiert dann mit Bleicarbonat; das erhaltene Bleisalz zerlegt man durch H_2S (H., *A.* **223**, 224, 232). — Dicker Sirup. Krystallisiert bei längerem Stehen. D^{21}: 1,359 (H.). — $NaC_4H_9O_4S + {}^1/_2H_2O$. Säulen. Krystallisiert aus absolutem Alkohol in wasserfreien Blättchen, die sich sehr leicht in Wasser lösen, und von denen 1 Tl. sich bei 15° in 37 Tln. absolutem Alkohol löst (H.). — $Cu(C_4H_9O_4S)_2 + 6H_2O$. Blaßgrünblaue Blättchen (H.). — $Ba(C_4H_9O_4S)_2 + H_2O$. Nadeln. Außerordentlich löslich in Wasser. — $Zn(C_4H_9O_4S)_2 + 6H_2O$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser (H.).

Verbindung von Äthylätherisäthionsäure mit Äthylschwefelsäure $C_6H_{16}O_8S_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO(OH){<}{}^{O}_{O}{>}SO(OH) \cdot O \cdot C_2H_5$ (?). *B.* Beim Übergießen von 5,6 g Natriumsalz der Äthylätherisäthionsäure mit 7,0 g Schwefelsäure und absol. Alkohol; man verdunstet die filtrierte Lösung, löst den Rückstand in Wasser und neutralisiert mit $PbCO_3$ (R. HÜBNER, *A.* **223**, 224). — Die freie Säure kann in verdünnter, wäßr. Lösung kurze Zeit, ohne sich zu zersetzen, gekocht werden, zerfällt aber bei längerem Kochen in Äthylätherisäthionsäure, H_2SO_4 und Alkohol. Die Salze sind in Wasser äußerst löslich. Im trocknen Zustande zersetzen sie sich oberhalb 90°; ihre wäßr. Lösung kann aber unzersetzt im Wasserbade verdampft werden. — $(NH_4)_2C_6H_{14}O_8S_2$. — $Na_2C_6H_{14}O_8S_2 + H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). — $CuC_6H_{14}O_8S_2 + 4H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Blaßblaue Schuppen. — $BaC_6H_{14}O_8S_2 + H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Schuppen. — $ZnC_6H_{14}O_8S_2 + 5H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). — $PbC_6H_{14}O_8S_2$. Nadeln.

Diäthyläther-β.β'-disulfonsäure, Diisäthionsäure $C_4H_{10}O_7S_2 = HO_3S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht beim Erhitzen von isäthionsaurem Ammonium auf 230—240°; es wird durch Umkrystallisieren aus 93 %igem Alkohol gereinigt (CARL, *B.* **12**, 1604; vgl. SEYBERTH, *B.* **7**, 391). Das Kaliumsalz bildet sich beim Schmelzen von isäthionsaurem Kalium (KOHLER, *Am.* **20**, 689). Das Bariumsalz bildet sich beim Erhitzen von isäthionsaurem Barium auf 190—210° (CARL, *B.* **14**, 65). — $(NH_4)_2C_4H_8O_7S_2$. Blättchen. F: 196—198°. Sehr leicht löslich in Wasser (C., *B.* **12**, 1605). — $BaC_4H_8O_7S_2 + H_2O$. Tafeln. 1 Tl. löst sich in 979,4 Tln. 60 %igem Alkohol bei 40° (C., *B.* **12**, 1606).

Schwefelsäureester der Isäthionsäure, Äthionsäure $C_2H_6O_7S_2 = HO_3S \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$. *B.* Das Anhydrid der Äthionsäure (Carbylsulfat) entsteht bei Einw. von SO_3 auf absoluten Alkohol; es gibt mit Wasser Äthionsäure (REGNAULT, *A.* **25**, 32; MAGNUS, *A.* **6**, 163; *A.* **32**, 249; *Ann. d. Physik* **47**, 509). Äthionsäureanhydrid entsteht ferner aus Äthylen und SO_3 (REGNAULT). Bei der Einw. von Chlorsulfonsäure auf Äthylen erhält man, nachdem man den entstandenen Chlorsulfonsäureäthylester im Vakuum abdestilliert hat, einen Rückstand, der mit Wasser Äthionsäure liefert (KLASON, *J. pr.* [2] **19**, 253). — Äthionsäure läßt sich nicht in freiem Zustande isolieren. Beim Abdampfen ihrer Lösung zerfällt sie in Schwefelsäure und Isäthionsäure (M., *A.* **32**, 254). — $Na_2C_2H_4O_7S_2 + H_2O$ (M., *A.* **32**, 253). — $K_2C_2H_4O_7S_2 + {}^1/_2H_2O$ (M., *A.* **32**, 253). — $BaC_2H_4O_7S_2 + {}^1/_2H_2O$. Löslich in 10 Tln. Wasser bei 20°. Wird aus der wäßr. Lösung schon durch wenig absoluten Alkohol gefällt (Unterschied von isäthionsaurem Barium). Die verdünnte Lösung kann ohne Zersetzung gekocht werden; die konzentrierte zersetzt sich beim Eindampfen (M., *A.* **32**, 253).

Äthionsäureanhydrid, „Carbylsulfat" $C_2H_4O_6S_2 = O_2S \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot O$ (Ring) s. Syst. No. 3008.

Isäthionsäureäthylester $C_4H_{10}O_4S = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus isäthionsaurem Silber und Äthyljodid (STEMPNEWSKY, *Ж.* **14**, 95; *B.* **15**, 947). — Sirup. Unlöslich in Äther, löslich in Alkohol.

Äthylätherisäthionsäureäthylester $C_6H_{14}O_4S = C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Chlor-äthan-α-sulfonsäurechlorid und 2 Mol.-Gew. alkoholfreiem Natriumäthylat (R. HÜBNER, *A.* **223**, 220). — Flüssig. D^{15}: 1,168. Nicht destillierbar.

Isäthionylisäthionsäure $C_4H_{10}O_7S_2 = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ (?). *B.* Das Ammoniumsalz dieser Säure entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von isäthionsaurem

Ammonium auf 230—240° und bleibt in der alkoholischen Mutterlauge, aus welcher das diisäthionsaure Ammonium auskrystallisiert ist (CARL, *B.* 12, 1606). — $NH_4C_4H_9O_7S_2$. Äußerst hygroskopisch. Reagiert sauer.

α-Brom-β-oxy-äthan-α-sulfonsäure, Bromisäthionsäure $C_2H_5O_4BrS = HO\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot SO_3H$ s. Bd. I, S. 818, Z. 4 v. u.

β.β'-Dibrom-diäthyläther-β.β'-disulfonsäure, Dibromdiisäthionsäure $C_4H_8O_7Br_2S_2 = HO_3S\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot SO_3H$ s. Bd. I, S. 819, Z. 6 v. o.

α-Brom-β-acetoxy-äthan-α-sulfonsäure, Acetat der Bromisäthionsäure $C_4H_7O_5BrS = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot SO_3H$ s. Bd. II, S. 155, Z. 8 v. o.

Schwefelsäureester der α-Brom-β-oxy-äthan-α-sulfonsäure, Bromäthionsäure $C_2H_5O_7BrS_2 = HO_3S\cdot O\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot SO_3H$ s. Bd. I, S. 819, Z. 9 v. o.

Oxäthylsulfonäthansulfonsäure, β-Oxy-diäthylsulfon-β'-sulfonsäure $C_4H_{10}O_6S_2 = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_3H$. *B.* Das Anhydrid $\begin{array}{c}CH_2\cdot SO_2\cdot O\cdot CH_2\\ \vdots \qquad\qquad \vdots\\ CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2\end{array}$ (Syst. No. 2952) entsteht bei der Oxydation einer gekühlten, mit H_2SO_4 versetzten Lösung von Oxyäthylsulfonäthansulfinsäureanhydrid $\begin{array}{c}CH_2\cdot SO\cdot O\cdot CH_2\\ \vdots \qquad\qquad \vdots\\ CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2\end{array}$ mit $KMnO_4$ (BAUMANN, WALTER, *B.* 26, 1136). — Sirup. — $KC_4H_9O_6S_2$. Krystallmasse. Sehr leicht löslich in Wasser. — $AgC_4H_9O_6S_2$. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba(C_4H_9O_6S_2)_2$. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Äthanol-(1)-disulfonsäure-(1.2), α-Oxy-äthan-α.β-disulfonsäure $C_2H_6O_7S_2 = HO_3S\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot SO_3H$ s. S. 18.

2-Brom-äthanol-(1)-trisulfonsäure-(1.2.2), α-Brom-β-oxy-äthan-α.α.β-trisulfonsäure $C_2H_5O_{10}BrS_3 = HO_3S\cdot CH(OH)\cdot CBr(SO_3H)_2$ s. Bd. III, S. 603.

3. Sulfonsäuren der Alkohole C_3H_8O.

1. *Sulfonsäure des Propanols-(1).*

Propanol-(1)-sulfonsäure-(3), γ-Oxy-propan-α-sulfonsäure $C_3H_8O_4S = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_3H$. *B.* Durch Kochen von Allylalkohol mit konz. $KHSO_3$-Lösung, neben Schwefelsäure und Äthylschwefelsäure (MARCKWALD, FRAHNE, *B.* 31, 1863; vgl. auch MÜLLER, *B.* 6, 1442). Durch Einw. von Schwefelsäureanhydrid auf Propylalkohol (MÜ.). Durch Reduktion der Verbindung $NaO_3S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot O\cdot SO_2Na$ (aus Acrolein und Natriumdisulfit) (S. 18) mit Natriumamalgam (MÜ.; vgl. MA., F.). — Sirup. — $KC_3H_7O_4S$. Blättchen (aus 90%igem Alkohol). Zerfließlich (MA., F.).

2. *Sulfonsäuren des Propanols-(2).*

3-Chlor-propanol-(2)-sulfonsäure-(1), γ-Chlor-β-oxy-propan-α-sulfonsäure $C_3H_7O_4ClS = CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen gleichmolekularer Mengen Epichlorhydrin und Natriumdisulfit auf 100° (DARMSTÄDTER, *A.* 148, 126). — Sirup. Zieht begierig Feuchtigkeit an (D.). Das Natriumsalz geht bei anhaltendem Kochen mit Natriumsulfit in das Natriumsalz der Propanol-(2)-disulfonsäure-(1.3) über (PAZSCHKE, *J. pr.* [2] 1, 94). — $NaC_3H_6O_4ClS + \frac{1}{2}H_2O$. Krystalle (P.). — $NaC_3H_6O_4ClS + H_2O$. Vier- und sechsseitige Tafeln (aus Alkohol) (D.). — $NaC_3H_6O_4ClS + 2H_2O$. Monokline Krystalle (aus Wasser) (D.). — $AgC_3H_6O_4ClS + 3H_2O$. Nadeln (D.). — $Ca(C_3H_6O_4ClS)_2 + 6H_2O$ (D.). — $Ba(C_3H_6O_4ClS)_2 + H_2O$. Tafeln (D.). — $Pb(C_3H_6O_4ClS)_2 + 2H_2O$. Prismen, sehr leicht löslich in Wasser (D.).

Propanol-(2)-disulfonsäure-(1.3), β-Oxy-propan-α.γ-disulfonsäure $C_3H_8O_7S_2 = HO_3S\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot SO_3H$. *B.* Beim Kochen von α-Dichlorhydrin mit einer Lösung von Kaliumsulfit (SCHÄUFFELEN, *A.* 148, 111). Aus Epichlorhydrin durch Kochen mit Kaliumsulfitlösung (PAZSCHKE, *J. pr.* [2] 1, 86). Aus γ-chlor-β-oxy-propan-α-sulfonsaurem Natrium durch Kochen mit Natriumsulfitlösung (P., *J. pr.* [2] 1, 96). — Sirup. — $K_2C_3H_6O_7S_2 + 2H_2O$. Rhombische Krystalle. Sehr leicht löslich in warmem Wasser, weniger in kaltem (SCH.). — $Ag_2C_3H_6O_7S_2$. Warzen. Unlöslich in absolutem Alkohol (SCH.). — $BaC_3H_6O_7S_2 + 2H_2O$. Warzen. In Wasser ziemlich schwer löslich (SCH.). — $PbC_3H_6O_7S_2 + 2H_2O$. Große Krystalle; in Wasser sehr löslich (SCH.).

4. Sulfonsäuren der Alkohole $C_4H_{10}O$.

1. *Sulfonsäure des Butanols-(1)* $C_4H_{10}O = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$.

Butanol-(1)-sulfonsäure-(3), δ-Oxy-butan-β-sulfonsäure $C_4H_{10}O_4S = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Bei der Reduktion von Butanal-(1)-sulfonsäure-(3) mit Natriumamalgam und Schwefelsäure (HAUBNER, *M.* **12**, 553). — Bei der Destillation des Natriumsalzes mit CaO entstehen Crotylalkohol und Butylalkohol. — $NaC_4H_9O_4S$ (bei 150°). Krystallinisch.

2. *Sulfonsäure des 2-Methyl-propanols-(2)* $C_4H_{10}O = HO\cdot C(CH_3)_3$ (vgl. auch No. 3).

2-Methyl-propanol-(2)-sulfonsäure-(1), β-Oxy-β-methyl-propan-α-sulfonsäure $C_4H_{10}O_4S = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot SO_3H$. *B.* Bei 4-stündigem Kochen von 5 g Bromtrimethylcarbinol $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2Br$ mit 25 ccm einer gesättigten Lösung von $(NH_4)_2SO_3$ (GARZINO, *J.* **1889**, 1327). — $NaC_4H_9O_4S$. Blättchen (aus Alkohol).

3. *Sulfonsäure, von welcher es ungewiß ist, ob sie von 2-Methyl-propanol-(1) oder von 2-Methyl-propanol-(2) abzuleiten ist* (vgl. auch No. 2).

2-Methyl-propanolsulfonsäure, Oxyisobutansulfonsäure $C_4H_{10}O_4S = (CH_3)_2C(SO_3H)\cdot CH_2\cdot OH$ oder $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot SO_3H$. *B.* Neben der racem. Verbindung $O[Si(C_2H_5)(C_4H_9)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot SO_3H]_2$ bei der Einw. von Chlorsulfonsäure auf Chlor-äthyl-isobutyl-benzyl-monosilan in Chloroform (LUFF, KIPPING, *Soc.* **93**, 2014). — Nur als l-Menthyl-aminsalz (Syst. No. 1594) bekannt.

5. Sulfonsäuren von 2-Methyl-butanolen $C_5H_{12}O$.

Die Konstitution und die Einheitlichkeit der hier aufgeführten Verbindungen ist ungewiß.

a) 2-Methyl-butanolsulfonsäure von Schwarz $C_5H_{12}O_4S = HO\cdot C_5H_{10}\cdot SO_3H$. *B.* Aus Isoamylalkohol und SO_3 (SCHWARZ, *B.* **3**, 691). — $Ba(C_5H_{11}O_4S)_2$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol.

b) 2-Methyl-butanolsulfonsäure von Worstall $C_5H_{12}O_4S = HO\cdot C_5H_{10}\cdot SO_3H$. *B.* Aus Isoamylchlorid und rauchender Schwefelsäure (WORSTALL, *Am. Soc.* **25**, 932). — $Ba(C_5H_{11}O_4S)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Wird bei 100° wasserfrei. Löslich in verdünntem Alkohol.

c) 2-Methyl-butanolsulfonsäure von Falk $C_5H_{12}O_4S = HO\cdot C_5H_{10}\cdot SO_3H$. *B.* Man behandelt Fuselölamylen mit unterchloriger Säure und läßt Na_2SO_3 auf das entstandene Amylenchlorhydrin $C_5H_{10}(OH)Cl$ einwirken (FALK, *J. pr.* [2] **2**, 272). — Die Säure zersetzt sich beim Abdampfen. — $Cu(C_5H_{11}O_4S)_2 + 2H_2O$. Blaßblaue Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ca(C_5H_{11}O_4S)_2$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_5H_{11}O_4S)_2$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

6. Sulfonsäure des 2-Methyl-pentanols-(1) $C_6H_{14}O = HO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot [CH_2]_2\cdot CH_3$.

2-Methyl-pentanol-(1)-sulfonsäure-(2), α-Oxy-β-methyl-pentan-β-sulfonsäure $C_6H_{14}O_4S = HO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(SO_3H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion von Methylpropylacetaldehydsulfonsäure $HOC\cdot C(CH_3)(SO_3H)\cdot C_3H_7$ durch Natriumamalgam (LUDWIG, *M.* **9**, 670). — Das Natriumsalz liefert beim Glühen mit Kalk β-Methyl-β-propyl-äthylalkohol und 2-Methyl-penten-(2)-ol-(1). — $NaC_6H_{13}O_4S$. Amorph. Sehr hygroskopisch.

7. Sulfonsäuren des 2.6-Dimethyl-octanols-(8) $C_{10}H_{22}O = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$.

2.6-Dimethyl-octanol-(8)-sulfonsäure-(x) $C_{10}H_{22}O_4S = HO\cdot C_{10}H_{20}\cdot SO_3H$ *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Kochen von d-Citronellol mit Natriumdisulfitlösung (LABBÉ, *Bl.* [3] **21**, 1079). — $NaC_{10}H_{21}O_4S$. Zerfließlich. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol.

2.6-Dimethyl-octanol-(8)-disulfonsäure-(x.x) $C_{10}H_{22}O_7S_2 = HO\cdot C_{10}H_{19}(SO_3H)_2$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus Geraniol und Natriumdisulfitlösung (LABBÉ, *Bl.* [3] **21**, 1079). — $Na_2C_{10}H_{20}O_7S_2$. Weiß, zerfließlich. Leicht löslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol und heißem Methylalkohol.

2. Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen.

1. Sulfonsäure des Propandiols-(1.2) $C_3H_8O_2 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$.

Propandiol-(1.2)-sulfonsäure-(3), β.γ-Dioxy-propan-α-sulfonsäure $C_3H_8O_5S = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot SO_3H$. *B.* Durch Oxydation von α-Thio-glycerin mit verdünnter Salpeter-

säure (CARIUS, *A.* **124**, 226). — $KC_3H_7O_5S$. Nadeln. Sehr zerfließlich. — $Ba(C_3H_7O_5S)_2$. Nadeln. — $Pb(C_3H_7O_5S)_2$. Nadeln. — $Pb_3(C_3H_5O_5S)_2$.

2. Sulfonsäure eines Butandiols $C_4H_{10}O_2$.

Butandioldisulfonsäure, Dioxybutandisulfonsäure $C_4H_{10}O_8S_2 = (HO)_2C_4H_6(SO_3H)_2$. *B.* Das Natriumsalz bildet sich beim Stehen des Erythritanhydrides $CH_2 \cdot CH \cdot CH \cdot CH_2$ (mit zwei O-Brücken) (Kp: 138°) (Syst. No. 2669) mit einer konz. Lösung von $NaHSO_3$ (PRZYBYTEK, *B.* **20**, 3237). — Die freie Säure krystallisiert aus Alkohol in zerfließlichen Nadeln. Ihre wäßr. Lösung zersetzt sich schon bei 50°. Die Salze sind sehr beständig. — $Na_2C_4H_8O_8S_2 + H_2O$. Prismen. Löslich bei 22° in 8,4 Tln. Wasser. Unlöslich in Alkohol.

E. Oxo-sulfonsäuren.

1. Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen.

a) Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n}O$.

1. Vom Äthanal $C_2H_4O = OHC \cdot CH_3$ ableitbare Sulfonsäuren.

Äthanol-(1)-disulfonsäure-(1.2) (?), α-Oxy-äthan-α.β-disulfonsäure (?) $C_2H_6O_7S_2 = HO \cdot CH(SO_3H) \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ (?). *B.* Isäthionsaures Kalium wird mit der dreifachen Menge rauchender Schwefelsäure auf 100° erwärmt (MEVES, *A.* **143**, 196). — Die freie Säure ist dickflüssig und beständig. — $K_2C_2H_4O_7S_2 + {}^1/_2H_2O$ (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* **1868**, 271). Nadeln. In Wasser sehr leicht löslich, unlöslich in Alkohol (M.). Schwärzt sich erst über 300° (M.). — $BaC_2H_4O_7S_2$ (bei 100°). In Wasser sehr leicht lösliche Nadeln (M.).

Dieselbe (?) Oxyäthandisulfonsäure entsteht in kleiner Menge neben anderen Säuren bei anhaltendem Kochen von 1.1.2-Tribrom-äthan mit Ammoniumsulfitlösung (MONARI, *B.* **18**, 1347). — $(NH_4)_2C_2H_4O_7S_2 + {}^1/_2H_2O$. Prismatische Tafeln (aus Wasser). Krystallisiert aus Alkohol wasserfrei. — $Na_2C_2H_4O_7S_2 + 3{}^1/_2H_2O$. Prismen. — $BaC_2H_4O_7S_2 + 2H_2O$. Krystallpulver (aus Wasser + Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser.

Äthan-trisulfonsäure-(1.1.2), Äthan-α.α.β-trisulfonsäure, Äthenyltrisulfonsäure $C_2H_6O_9S_3 = (HO_3S)_2CH \cdot CH_2 \cdot SO_3H$. *B.* Entsteht neben anderen Säuren beim Kochen von 1.1.2-Trichlor-äthan oder von 1.1.2-Tribrom-äthan mit Ammoniumsulfitlösung (MONARI, *B.* **18**, 1346). — Erstarrt über H_2SO_4 zu Tafeln. Zerfließlich. Sehr leicht löslich in Alkohol. — $(NH_4)_3C_2H_3O_9S_3$. Prismen (aus Wasser). — $Na_3C_2H_3O_9S_3 + 4H_2O$. Sechsseitige Tafeln. — $Ba_3(C_2H_3O_9S_3)_2$. Krystallisiert aus Alkohol mit $3{}^1/_2H_2O$ in kleinen Nadeln, aus Wasser mit $5{}^1/_2$ H_2O in Oktaedern.

Äthanal-(1)-disulfonsäure-(2.2), β-Oxo-äthan-α.α-disulfonsäure, Acetaldehyddisulfonsäure $C_2H_4O_7S_2 = OHC \cdot CH(SO_3H)_2$ s. Bd. I, S. 761.

2-Chlor-äthanal-(1)-disulfonsäure-(2.2), α-Chlor-β-oxo-äthan-α.α-disulfonsäure, Chloracetaldehyddisulfonsäure $C_2H_3O_7ClS_2 = OHC \cdot CCl(SO_3H)_2$. Als Derivat der Chloracetaldehydmonosulfonsäure und der Chloracetaldehyddisulfonsäure kann das Doppelsalz $C_6H_{22}O_{31}Cl_3S_7K_7 = 2\,[(KO_3S)(HO)CH \cdot CHCl \cdot SO_3K] + (KO_3S)(HO)CH \cdot CCl(SO_3K)_2 + 7H_2O$ (Bd. III, S. 603) aufgefaßt werden.

2-Brom-äthanal-(1)-disulfonsäure-(2.2), α-Brom-β-oxo-äthan-α.α-disulfonsäure, Bromacetaldehyddisulfonsäure $C_2H_3O_7BrS_2 = OHC \cdot CBr(SO_3H)_2$ s. Bd. III, S. 603.

2. Sulfonsäuren der Oxo-Verbindungen C_3H_6O.

1. *Sulfonsäuren des Propanals* $C_3H_6O = OHC \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

Propanal-(1)-sulfonsäure-(3), γ-Oxo-propan-α-sulfonsäure, Propionaldehyd-β-sulfonsäure $C_3H_6O_4S = OHC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$.

Verbindung von propionaldehyd-β-sulfonsaurem Natrium mit Natriumdisulfit $C_3H_6O_7S_2Na_2 + 4H_2O = NaO_2S \cdot O \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3Na + 4H_2O$. *B.* Aus Acrolein und $NaHSO_3$ (MÜLLER, *B.* **6**, 1445; ROSENTHAL, *A.* **233**, 36). — Prismen. Wird von Silberoxyd zu Äthan-α-carbonsäure-β-sulfonsäure oxydiert (R.).

Propanal-disulfonsäure-(2.2), α-Oxo-propan-β.β-disulfonsäure, Propionaldehyd-β.β-disulfonsäure $C_3H_6O_7S_2$ = OHC·C(CH_3)(SO_3H)$_2$ s. Bd. I, S. 763.

2. ***Sulfonsäuren des Propanons*** C_3H_6O = CH_3·CO·CH_3.

Propanonsulfonsäure, β-Oxo-propan-α-sulfonsäure, Acetonsulfonsäure $C_3H_6O_4S$ = CH_3·CO·CH_2·SO_3H. *B.* Aus Chloraceton und K_2SO_3 (BENDER, *Z.* **1870**, 162; vgl. KRIWAXIN, *Z.* **1871**, 267). — Sirup. Wird von verdünnten Mineralsäuren in der Wärme nicht angegriffen (B., *Z.* **1870**, 162). Beim Glühen des Kaliumsalzes mit KCN entsteht „dimolekulares Cyanaceton" CH_3·CO·CH(CN)·C(OH)(CH_3)·CH_2·CN (B., *B.* **4**, 518; vgl. OBRÉGIA, *A.* **266**, 336). — $KC_3H_5O_4S$. Blättrige Krystalle (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol (B., *Z.* **1870**, 162). — Ba($C_3H_5O_4S$)$_2$ + H_2O. Blättchen (B., *B.* **4**, 518). — Pb($C_3H_5O_4S$)$_2$ + H_2O. Sehr leicht lösliche Blättchen. F: 140° (B., *B.* **4**, 518). — Cu($C_3H_5O_4S$)$_2$ + $^4/_3H_2O$. Bläulichgrüne Blättchen (B., *B.* **4**, 518).

Über eine aus Citronensäure erhältliche Säure $C_3H_6O_4S$ vgl. Bd. III, S. 566, Z. 13 v. o.

Propanon-trisulfonsäure-(1.1.3), β-Oxo-propan-α.α.γ-trisulfonsäure, Aceton-α.α.α'-trisulfonsäure $C_3H_6O_{10}S_3$ = HO_3S·CH_2·CO·CH(SO_3H)$_2$ s. S. 21.

3. Sulfonsäuren des Butanals C_4H_8O = CH_3·CH_2·CH_2·CHO.

Butanal-(1)-sulfonsäure-(3), δ-Oxo-butan-β-sulfonsäure, Butyraldehyd-β-sulfonsäure $C_4H_8O_4S$ = CH_3·CH(SO_3H)·CH_2·CHO. *B.* Beim Einleiten von Wasserdampf in eine wäßr. Lösung der Verbindung CH_3·CH(SO_3H)·CH_2·CH(OH)·O·SO_2H (s. u.) (HAUBNER, *M.* **12**, 546). — Bei der Reduktion mit Natriumamalgam (und H_2SO_4) entsteht Butanol-(1)-sulfonsäure-(3).

Verbindung $C_4H_{10}O_7S_2$ = CH_3·CH(SO_3H)·CH_2·CH(OH)·O·SO_2H. *B.* Man leitet SO_2 bei 0° in eine Lösung von 1 Tl. Crotonaldehyd in (10 Tln.) Wasser (HAUBNER, *M.* **12**, 543; vgl. LIEBEN, ZEISEL, *M.* **1**, 821). — Geht bei Behandlung der wäßr. Lösung mit Wasserdampf in Butyraldehyd-β-sulfonsäure über (H.). Beim Einleiten von Chlor in die Lösung des Bariumsalzes entsteht β-Sulfo-buttersäure CH_3·CH(SO_3H)·CH_2·CO_2H (H.). — $BaC_4H_8O_7S_2$ + 3H_2O. Amorph (H.).

Butanoxim-(1)-sulfonsäure-(3), δ-Oximino-butan-β-sulfonsäure, Butyraldoxim-β-sulfonsäure $C_4H_9O_4NS$ = CH_3·CH(SO_3H)·CH_2·CH:N·OH. *B.* Aus Butyraldehyd-β-sulfonsäure, schwefelsaurem Hydroxylamin und Ätzbaryt (HAUBNER, *M.* **12**, 550). — Ba($C_4H_8O_4NS$)$_2$ (bei 150°). Amorph.

4. Sulfonsäure des 2-Methyl-butanals-(1) $C_5H_{10}O$ = CH_3·CH_2·CH(CH_3)·CHO.

2-Methyl-butanal-(1)-sulfonsäure-(2), α-Oxo-β-methyl-butan-β-sulfonsäure, Methyl-äthyl-acetaldehydsulfonsäure $C_5H_{10}O_4S$ = CH_3·CH_2·C(CH_3)(CHO)·SO_3H. *B.* Das Bariumsalz entsteht bei anhaltendem Kochen des Produktes der Einw. von SO_2 auf Tiglinaldehyd mit $BaCO_3$ (HAYMAN, *M.* **9**, 1057). — Die Oxydation mit Brom liefert α-Methyl-buttersäure-α-sulfonsäure C_2H_5·C(CH_3)(CO_2H)·SO_3H. — Ba($C_5H_9O_4S$)$_2$ + H_2O.

5. Sulfonsäuren der Oxo-Verbindungen $C_6H_{12}O$.

1. ***Sulfonsäure des 2-Methyl-pentanals-(1)*** $C_6H_{12}O$ = CH_3·[CH_2]$_2$·CH(CH_3)·CHO.

2-Methyl-pentanal-(1)-sulfonsäure-(2), α-Oxo-β-methyl-pentan-β-sulfonsäure, Methyl-propyl-acetaldehydsulfonsäure $C_6H_{12}O_4S$ = CH_3·CH_2·CH_2·C(CH_3)(CHO)·SO_3H. *B.* Bei mehrtägigem Stehen einer bei 0° mit SO_2 gesättigten Lösung von 1 Tl. α-Methyl-β-äthyl-acrolein in 4 Tln. Wasser (LUDWIG, *M.* **9**, 664). Beim Destillieren der wäßr. Lösung der Verbindung $C_6H_{14}O_7S_2$ (s. u.) (L.). — Gibt bei der Oxydation mit Brom Methylpropylessigsäure-α-sulfonsäure. Liefert mit Natriumamalgam α-Oxy-β-methyl-pentan-β-sulfonsäure. — Ba($C_6H_{11}O_4S$)$_2$. Gummiartig.

Verbindung $C_6H_{14}O_7S_2$ = CH_3·CH_2·CH_2·C(CH_3)(SO_3H)·CH(OH)·O·SO_2H. *B.* Bei vierstündigem Erhitzen von 10 g α-Methyl-β-äthyl-acrolein mit 30 ccm bei 0° gesättigter, wäßr. schwefliger Säure im geschlossenen Rohr auf 80° (LUDWIG, *M.* **9**, 661). — Wird von Brom zu α-Methyl-n-valeriansäure-α-sulfonsäure oxydiert. Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam α-Oxy-β-methyl-pentan-β-sulfonsäure. Liefert beim Destillieren mit Wasser Methylpropylacetaldehydsulfonsäure (s. o.). Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in $BaSO_3$ und α-Methyl-β-äthyl-acrolein. — Bariumsalz. Nicht rein erhalten. Leicht löslich in Wasser.

2. ***Sulfonsäure des 2-Methyl-pentanons-(4)*** $C_6H_{12}O$ = (CH_3)$_2$CH·CH_2·CO·CH_3.

2-Methyl-pentanon-(4)-sulfonsäure-(2), δ-Oxo-β-methyl-pentan-β-sulfonsäure, Methylisobutylketonsulfonsäure $C_6H_{12}O_4S$ = (CH_3)$_2$C(SO_3H)·CH_2·CO·CH_3. *B.* Das

Natriumsalz entsteht bei längerem Schütteln von Mesityloxyd mit Natriumdisulfitlösung (PINNER, *B.* **15**, 592; HARRIES, *B.* **32**, 1327). — Das Natriumsalz zerfällt bei der trocknen Destillation ziemlich glatt in Mesityloxyd, Na_2SO_3, SO_2 und H_2O (H.). Zersetzt sich langsam beim Kochen mit Wasser (P.). Liefert beim Stehen mit Natronlauge Mesityloxyd und viel Aceton (H.). — $NaC_6H_{11}O_4S + H_2O$. Krystalle. Schmilzt bei 95° unter beginnender Zersetzung (P.). Wird im Vakuum krystallwasserfrei und schmilzt dann bei 158—160° (H.). Sehr leicht löslich in Wasser (P.). 1 g löst sich in 2 ccm siedendem Alkohol (H.). — Silbersalz. Zersetzlich. In Wasser sehr leicht löslich (KERP, MÜLLER, *A.* **299**, 217). — $Ba(C_6H_{11}O_4S)_2 + 2H_2O$. Blätter (aus Alkohol) (K., M.).

Verbindung $C_6H_{14}O_7S_2 = (CH_3)_2C(SO_3H) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot O \cdot SO_2H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht in sehr geringer Menge neben dem Natriumsalz der 2-Methyl-pentanon-(4)-sulfonsäure-(2) (s. o.) beim Schütteln von Mesityloxyd mit Natriumdisulfitlösung (HARRIES, *B.* **32**, 1328). — $Na_2C_6H_{12}O_7S_2$. Schmilzt bei 158—160° unter lebhafter Zersetzung.

2-Methyl-pentanoxim-(4)-sulfonsäure-(2), Methylisobutylketoximsulfonsäure $C_6H_{13}O_4NS = (CH_3)_2C(SO_3H) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3){:}N \cdot OH$. *B.* Aus dem Bariumsalz der 2-Methyl-pentanon-(4)-sulfonsäure-(2) mit salzsaurem Hydroxylamin in wäßr. Lösung (KERP, MÜLLER, *A.* **299**, 218). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 185—190° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, sehr wenig in Äther. — $NaC_6H_{12}O_4NS$. Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 218°. — $Ba(C_6H_{12}O_4NS)_2 + H_2O$. Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 200°.

6. Sulfonsäure des 2.6-Dimethyl-heptanons-(4) $C_9H_{18}O = CO[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$.

2.6-Dimethyl-heptanon-(4)-disulfonsäure-(2.6), δ-Oxo-β.ζ-dimethyl-heptan-β.ζ-disulfonsäure, Diisobutylketon-β.β'-disulfonsäure $C_9H_{18}O_7S_2 = (CH_3)_2C(SO_3H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(SO_3H)(CH_3)_2$. *B.* Bei 8—10-stündigem Schütteln von Phoron mit ca. 6%iger wäßr. schwefliger Säure (KNOEVENAGEL, MORISSE, *B.* **37**, 4047). Das Natriumsalz entsteht bei längerem Stehen von Phoron mit Natriumdisulfitlösung (PINNER, *B.* **15**, 593). — $Na_2C_9H_{16}O_7S_2 + 2^1/_2H_2O$. Prismen (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol (P.). — $BaC_9H_{16}O_7S_2 + 4H_2O$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Leicht löslich in Wasser (K., M.).

7. Sulfonsäuren des 2.6-Dimethyl-octanals-(8) $C_{10}H_{20}O = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CHO$.

Dihydrocitronellalsulfonsäure $C_{10}H_{20}O_4S = C_7H_{12}(CH_3)_2(CHO) \cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht, wenn man die Verbindung $Na_2C_{10}H_{20}O_7S_2$ (s. u.) mit verdünnter Natronlauge erwärmt und CO_2 einleitet, die Lösung eindampft und den Verdampfungsrückstand mit Alkohol extrahiert (TIEMANN, *B.* **31**, 3309). — Aus dieser Verbindung wird durch Natronlauge, selbst bei Siedetemperatur, nicht Citronellal regeneriert. — $NaC_{10}H_{19}O_4S$.

Verbindung $C_{10}H_{22}O_7S_2 = C_7H_{12}(CH_3)_2(SO_3H) \cdot CH(OH) \cdot O \cdot SO_2H$. *B.* Das Dinatriumsalz entsteht, wenn man die Verbindung von Citronellal mit Natriumdisulfit (Bd. I, S. 747, Z. 1 v. o.) oder freies Citronellal mit einer ausreichenden Menge Natriumdisulfitlösung, die etwas Natriumsulfit enthält, erwärmt (TIEMANN, *B.* **31**, 3308; vgl. KERP, WÖHLER, *C.* **1909** II, 708). — $Na_2C_{10}H_{20}O_7S_2$. Zerfließliches, krystallinisches Salz.

Stabile Tetrahydrocitraldisulfonsäure $C_{10}H_{20}O_7S_2 = C_7H_{11}(CH_3)_2(CHO)(SO_3H)_2$. Zur Konstitution vgl. TIEMANN, *B.* **31**, 3314. — *B.* Das Dinatriumsalz entsteht, wenn man die normale Natriumdisulfitverbindung des Citrals (Bd. I, S. 756) mehrere Stunden mit überschüssiger Natriumdisulfitlösung, welche andauernd eine saure Reaktion behalten muß, stehen läßt oder wenn man die genannte Natriumdisulfitverbindung in Wasser verteilt und entweder bis zur erfolgten Lösung mit Dampf destilliert oder in Gegenwart von Chloroform am Rückflußkühler kocht (TIEMANN, *B.* **31**, 3313). Aus dem labilen tetrahydrocitraldisulfonsaurem Natrium (S. 21) durch längere Einw. von Säuren (T., *B.* **31**, 3321). — Das Dinatriumsalz ist durch Alkalihydroxyd weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei 100° zu zerlegen. Reagiert mit Phenylhydrazin. — $Na_2C_{10}H_{18}O_7S_2$. Zerfließlich.

Labile Tetrahydrocitraldisulfonsäure $C_{10}H_{20}O_7S_2 = C_7H_{11}(CH_3)_2(CHO)(SO_3H)_2$. *B.* Das Dinatriumsalz entsteht, wenn man eine durch wenig Phenolphthalein rotgefärbte Lösung von 350 g Natriumsulfit $Na_2SO_3 + 7H_2O$ in 1 Liter Wasser mit 100 g Citral (Bd. I, S. 753) schüttelt, indem man allmählich titrierte 20%ige Schwefelsäure in dem Maße zusetzt, daß die Lösung immer hellrot bleibt (TIEMANN, *B.* **31**, 3315; vgl. STIEHL, *J. pr.* [2] **58**, 78; **59**, 498). — Alkalien regenerieren aus dem Dinatriumsalz fast quantitativ das Citral (T.). Liefert bei der Einw. von Säuren in der Kälte zunächst ein Produkt, aus dem durch Alkali Citral-

hydrat (Bd. I, S. 844) und Isocitralhydrat (Bd. I, S. 844) abgeschieden werden (COULIN, D. R. P. 198483, 198714, 199550; *C.* **1908** II, 119, 120, 274). Gibt bei längerer Einw. von Säuren stabile Tetrahydrocitraldisulfonsäure (T.). Gibt ein Semicarbazon (T.). — $Na_2C_{10}H_{18}O_7S_2$. Krystalle (aus Methylalkohol) (T.).

Semicarbazon des labilen tetrahydrocitraldisulfonsauren Natriums $C_{11}H_{21}O_7N_3S_2Na_2 = C_7H_{11}(CH_3)_2(CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)(SO_3Na)_2$. *B.* Aus labilem tetrahydrocitraldisulfonsaurem Natrium mit Semicarbazid-hydrochlorid und Natriumacetat (TIEMANN, *B.* **31**, 3318). — Weißes Pulver. Spaltet beim Eindampfen, wenn die Lösung alkalisch ist, leicht Natriumsulfit ab.

b) Sulfonsäure einer Monooxo-Verbindung $C_nH_{2n-2}O$.

Dihydrocitralsulfonsäure $C_{10}H_{18}O_4S = C_7H_{10}(CH_3)_2(CHO)\cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht, wenn man labiles tetrahydrocitraldisulfonsaures Natrium mit Citral (Bd. I, S. 753) schüttelt (TIEMANN, *B.* **31**, 3322). — Das Natriumsalz wird bei Zusatz von Natronlauge sofort unter Abspaltung von Citral zersetzt. — $NaC_{10}H_{17}O_4S$. Leicht löslich in Methylalkohol.

2. Sulfonsäure einer Dioxo-Verbindung.

Als funktionelles Derivat der **Propanonalsulfonsäure** $C_3H_4O_5S = HO_3S\cdot CH_2\cdot CO\cdot CHO$ läßt sich auffassen die

Propanon-trisulfonsäure-(1.1.3), β-Oxo-propan-α.α.γ-trisulfonsäure, Aceton-α.α.α'-trisulfonsäure $C_3H_6O_{10}S_3 = HO_3S\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(SO_3H)_2$. *B.* Bei Einw. von rauchender Schwefelsäure (50% Anhydridgehalt) auf Aceton (DELÉPINE, *C. r.* **133**, 877; *Bl.* [3] **27**, 12). — Spaltet sich durch Kochen mit Barytwasser in Sulfoessigsäure und Methionsäure. — Kupfersalz. Bläulich-weiß. Leicht löslich in Wasser. — Silbersalz. Leicht löslich in Wasser. — $Ba_3(C_3H_3O_{10}S_3)_2 + 8H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser, fällbar durch Alkohol. Verliert bei 105° 6 H_2O. — $Pb_3(C_3H_3O_{10}S_3)_2 + H_2O$. Gelbliche Schuppen, leicht löslich in Wasser.

F. Sulfonsäuren der Carbonsäuren.

1. Sulfonsäuren der Monocarbonsäuren.

Sulfonsäuren der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n}O_2$.

1. **Äthansäure-sulfonsäure, Methan-carbonsäure-sulfonsäure, Essigsäure-sulfonsäure, Sulfoessigsäure** $C_2H_4O_5S = HO_3S\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Eisessig und SO_3 in der Hitze (MELSENS, *A.* **52**, 276). Durch Erhitzen von Eisessig mit Chlorsulfonsäure auf 140° (BAUMSTARK, *A.* **140**, 81; vgl. STILLICH, *J. pr.* [2] **73**, 539). Durch Vermischen von 2 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid mit 1 Mol.-Gew. konz. Schwefelsäure (FRANCHIMONT, *C. r.* **92**, 1055; *J.* **1881**, 859; *R.* **7**, 26; vgl. ST., *B.* **38**, 1245; *J. pr.* [2] **73**, 540), wobei als Zwischenprodukt Acetylschwefelsäure auftritt (ST., *B.* **38**, 1244). Aus Acetylchlorid und Silbersulfat bei 120° (KÄMMERER, CARIUS, *A.* **131**, 165). Bei der Oxydation von Thioglykolsäure $HS\cdot CH_2\cdot CO_2H$ mit verdünnter Salpetersäure (CARIUS, *A.* **124**, 52). Bei der Oxydation von Isäthionsäure $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_3H$ mit Chromsäure (CARL, *B.* **14**, 64). Beim Kochen von Sulfobernsteinsäure mit konz. Kalilauge (MESSEL, *A.* **157**, 29). Beim Kochen von chloressigsaurem Natrium mit Natriumsulfit (STILLICH, *J. pr.* [2] **73**, 541; D. R. P. 185183; *C.* **1907** II, 654). Aus dem Ureid der Sulfoessigsäure (S. 22) beim Kochen mit Barytwasser (ANDREASCH, *M.* **4**, 131). Aus Chloressigsäuresulfonsäure mit Natriumamalgam (AN., *M.* **7**, 162). — *Darst.* Man versetzt 50 g Chloressigsäure mit 300 ccm Wasser, 76 g Krystallsoda und 130 g krystallisiertem Natriumsulfit, kocht, bis sich in einer Probe keine schweflige Säure mehr nachweisen läßt, und fällt mit einer heißen Lösung von 130 g Bariumchlorid in ca. 200 ccm Wasser zunächst Spuren von Bariumsulfat, dann aus dem Filtrat Bariumsulfoacetat aus (ST., *J. pr.* [2] **73**, 541).

Sehr hygroskopische Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser) (vgl. F.). F: 84—86° (St., *B.* **38**, 1244; *J. pr.* [2] **73**, 542), ca. 75° (F., *R.* **7**, 28). Ziemlich leicht löslich in Aceton und Alkohol, unlöslich in absolutem Äther, Nitrobenzol und Chloroform (St.). — Zersetzt sich bei ca. 245° (St., *B.* **38**, 1243; vgl. F., *R.* **7**, 28). Sulfoessigsäure ist beständig beim Kochen mit Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien (St., *J. pr.* [2] **73**, 543). Entwickelt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure von ca. 190° an CO_2, von ca. 210° an auch SO_2 (St., *J. pr.* [2] **73**, 543). Liefert bei Behandlung mit rauchender Schwefelsäure Methionsäure $CH_2(SO_3H)_2$ (A. W. Hofmann, *A.* **100**, 144). Beim Erhitzen des Bariumsalzes der Sulfoessigsäure mit (1 Mol.-Gew.) Brom und etwas Wasser auf 120° entsteht Dibrommethansulfonsäure (Bd. II, S. 26) (Andreasch, *M.* **7**, 168). Bei der Einw. von PCl_5 auf das Dinatriumsalz entsteht das Dichlorid der Chloressigsulfonsäure (Bd. III, S. 603) (Siemens, *B.* **6**, 659).

$(NH_4)_2C_2H_2O_5S$. Monokline (Zirngiebl, *Z. Kr.* **36**, 144; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 125) Krystalle. Nicht hygroskopisch. Schmilzt unscharf zwischen 153° und 173°. Reagiert sauer auf Lackmus (St., *J. pr.* [2] **73**, 543). — $KC_2H_3O_5S$. Sechsseitige Tafeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser (Andreasch, *B.* **13**, 1425). — $K_2C_2H_2O_5S$. Täfelchen (Andreasch, *M.* **4**, 133). — $K_2C_2H_2O_5S + H_2O$. Krystalle (Melsens, *A.* **52**, 279). — $2AgC_2H_3O_5S + C_2H_4O_5S + H_2O$ (F., *R.* **7**, 32). — $Ag_2C_2H_2O_5S + H_2O$. Tafeln oder Prismen (F., *R.* **7**, 32). — $CaC_2H_2O_5S + H_2O$. Krystallisiert schwer (F., *R.* **7**, 29). — $CaC_2H_2O_5S + 1^1/_6H_2O$. Prismatische Stäbchen (St., *J. pr.* [2] **73**, 544). — $SrC_2H_2O_5S + H_2O$. An beiden Seiten zugespitzte Nadeln (St., *J. pr.* [2] **73**, 543). — $BaC_2H_2O_5S + H_2O$. Monoklin-prismatische (Haushofer, *J.* **1881**, 859; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 126) Krystalle. 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 0,2668 Tle. Salz (Carl, *B.* **14**, 64). — $PbC_2H_2O_5S + H_2O$. Krystallwarzen (M., *A.* **52**, 281).

Sulfoessigsäureureid $C_3H_6O_5N_2S = HO_3S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man erhält das Kaliumsalz durch Übergießen von je 5 g Pseudothiohydantoin (Syst. No. 4298) mit 50 ccm Salzsäure (D: 1,08) und allmähliches Eintragen von 4,2 g Kaliumchlorat (Andreasch, *B.* **13**, 1423); außerdem entsteht Chlorsulfoessigsäure $HO_3S \cdot CHCl \cdot CO_2H$ (Syst. No. 279) (A., *M.* **7**, 166). — Geht beim Behandeln mit salpetriger Säure in Sulfoessigsäure über (A., *B.* **13**, 1425). Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in Harnstoff und Sulfoessigsäure (A., *M.* **4**, 131). — $KC_3H_5O_5N_2S$. Monoklin-prismatische (Rumpf; vgl. A., *B.* **13**, 1425; *Groth, Ch. Kr.* **3**, 553) Tafeln (aus Wasser). 1 Tl. löst sich in 4,3 Tln. Wasser bei 100° und in 58,6 Tln. bei 22°. Unlöslich in Alkohol. Zersetzt sich beim Schmelzen (A., *B.* **13**, 1425).

Sulfoessigsäurediäthylester $C_6H_{12}O_5S = C_2H_5 \cdot O_3S \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem wasserfreien Silbersalz der Sulfoessigsäure mit Äthyljodid (Franchimont, *R.* **7**, 31; Manzelius, *B.* **21**, 1550). — Flüssig. Destilliert nicht unzersetzt (M.).

Chloressigsäure-sulfonsäure $C_2H_3O_5ClS = HO_3S \cdot CHCl \cdot CO_2H$ s. Bd. III, S. 598.

2. Sulfonsäuren der Propansäure $C_3H_6O_2$.

Propansäure-(1)-sulfonsäure-(2), Äthan-α-carbonsäure-α-sulfonsäure, Propionsäure-α-sulfonsäure, α-Sulfo-propionsäure $C_3H_6O_5S = HO_3S \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Propionsäure und Chlorsulfonsäure (Kurbatow, *A.* **173**, 6). Beim Erwärmen von 2 Tln. Propionsäureanhydrid und 1 Tl. konz. Schwefelsäure (Franchimont, *R.* **7**, 27). Aus Propionsäureamid oder Propionsäurenitril mit rauchender Schwefelsäure (Buckton, A. W. Hofmann, *A.* **100**, 151; vgl. Kurbatow, *A.* **173**, 5). Aus α-Chlor-propionsäure durch Kochen mit Ammoniumsulfitlösung (K., *A.* **173**, 7). Aus Dithiodilactylsäure $HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot S_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ (Bd. III, S. 292) mit verdünnter Salpetersäure (Schacht, *A.* **129**, 3). Bei der Oxydation von Trithiodilactylsäure (Bd. III, S. 293), gelöst in Wasser, mit Brom (Lovén, *J. pr.* [2] **47**, 179). — Sirup. In Wasser und Alkohol sehr leicht löslich (K.). — $(NH_4)_2C_3H_4O_5S + H_2O$. Spießige Prismen (aus verdünntem Alkohol) (Rosenthal, *A.* **233**, 27). — $K_2C_3H_4O_5S + H_2O$. Körner (R.). — $Ag_2C_3H_4O_5S$. Nadeln (R.). — $CaC_3H_4O_5S + 2H_2O$. Flocken (aus Wasser + Alkohol) (K.). — $BaC_3H_4O_5S + 1^1/_2H_2O$. Schuppen. 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 7,185 Tle., bei 18° 7,45 Tle. wasserfreies Salz (K.). 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 6,87 (6,697) Tle. wasserfreies Salz (L.). In Alkohol schwer löslich (K.). — $CdC_3H_4O_5S + 2H_2O$. Körner (R.).

Propansäure-(1)-sulfonsäure-(3), Äthan-α-carbonsäure-β-sulfonsäure, Propionsäure-β-sulfonsäure, β-Sulfo-propionsäure $C_3H_6O_5S = HO_3S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von (1 Mol.-Gew.) $KClO_3$ in eine 50—60° warme Lösung von S-Guanyl-thiohydracrylsäure $HN:C(NH_2) \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (Bd. III, S. 299) in starke Salzsäure (Andreasch, *M.* **6**, 837). Man neutralisiert 30 g β-Jod-propionsäure mit Ammoniumcarbonat, fügt 25 g $(NH_4)_2SO_3$ hinzu und erwärmt (Rosenthal, *A.* **233**, 16). Aus acrylsaurem Ammonium und $(NH_4)HSO_3$ (R., *A.* **233**, 34). Bei der Oxydation von β-Sulfo-propionaldehyd-Natriumdi-

sulfit $NaO_3S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot O \cdot SO_2Na$ (S. 18) durch ammoniakalische Silberlösung (R., *A.* **233**, 37). — Sehr hygroskopische Krystalle. F: 68—69° (R.). Äußerst löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, kaum löslich in Äther, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Chloroform (R.). — Beim Behandeln des Natriumsalzes mit PCl_5 entsteht α-Chlor-β-sulfo-propionsäuredichlorid $ClO_2S \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot COCl$ (R.).

$NH_4C_3H_5O_5S$. Prismen. Sehr leicht löslich (R.). — $(NH_4)_2C_3H_4O_5S + 4H_2O$. Strahlig-krystallinisch (R.). — $Na_2C_3H_4O_5S + H_2O$. Undeutlich krystallinisch (R.). — $KC_3H_5O_4S + H_2O$. Nadeln. Äußerst löslich in Wasser (R.). — $K_2C_3H_4O_5S + H_2O$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser (R.). — $CuC_3H_4O_5S$. Grüne Nadeln. Ist, einmal ausgeschieden, unlöslich in Wasser (R.). — $AgC_3H_5O_5S + \frac{1}{2}H_2O$. Leicht löslich in Wasser (R.). — $Ag_2C_3H_4O_5S + \frac{1}{2}H_2O$. Tafeln. Leicht löslich in Wasser (R.). — $MgC_3H_4O_5S + 4H_2O$. Prismen (R.). — $CaC_3H_4O_5S + H_2O$. Krystalle (R.). — $CaC_3H_4O_5S + 2\frac{1}{2}H_2O$. Prismen (R.). — $SrC_3H_4O_5S + 5H_2O$. Prismen (R.). — $Ba(C_3H_5O_5S)_2 + 3H_2O$. Prismen (A., *M.* **7**, 169). — $BaC_3H_4O_5S + 5H_2O$. Rhombische (LÜDECKE, *A.* **233**, 18) Blättchen (R.). 1 Tl. des wasserfreien Salzes löst sich bei 17° in 154,3 Tln. Wasser und in 12 Tln. siedendem Wasser (R.); 1 Tl. desselben löst sich bei 16° in 140,88 Tln. und bei 100° in 11,979 Tln. Wasser (A.). Unlöslich in Alkohol (R.). — $ZnC_3H_4O_5S + 4H_2O$. Krystallinisch. Äußerst löslich in Wasser (R.). — $CdC_3H_4O_5S + H_2O$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser (R.). — $PbC_3H_4O_5S$. Körner. Kaum löslich in kaltem Wasser (R.). — $MnC_3H_4O_5S + 4H_2O$ (R.).

β-Sulfo-propionsäure-diäthylester $C_7H_{14}O_5S = C_2H_5 \cdot O_3S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz und Äthyljodid (ROSENTHAL, *A.* **233**, 31). — Flüssig. Nicht destillierbar.

α- oder β-Chlor-β-sulfo-propionsäure-diäthylester $C_7H_{13}O_5ClS = C_2H_5 \cdot O_3S \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ oder $C_2H_5 \cdot O_3S \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem rohen Dichlorid der Säure (s. u.) und Alkohol (ROSENTHAL, *A.* **233**, 30). — Flüssig. Destilliert nicht unzersetzt.

α- oder β-Chlor-β-sulfo-propionsäure-dichlorid $C_3H_5O_5ClS = C.O_2S \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot COCl$ oder $ClO_2S \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Aus β-Sulfo-propionsäure und PCl_5 (ROSENTHAL, *A.* **233**, 28). — Nicht rein erhalten. Fest. — Gibt bei Behandlung mit Zinn und Salzsäure β-Mercapto-propionsäure $HS \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Wird nur langsam durch Wasser zersetzt.

3. Sulfonsäuren der Carbonsäuren $C_4H_8O_2$.

1. *Sulfonsäuren der Butansäure* $C_4H_8O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Butansäure-(1)-sulfonsäure-(2), Propan-α-carbonsäure-α-sulfonsäure, Buttersäure-α-sulfonsäure, α-Sulfo-buttersäure $C_4H_8O_5S = HO_3S \cdot CH(CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Buttersäure und Chlorsulfonsäure (HEMILIAN, *A.* **176**, 2). Beim Erwärmen von Buttersäureanhydrid mit konz. Schwefelsäure (FRANCHIMONT, *R.* 7, 27). Aus Butyramid mit rauchender Schwefelsäure (HE., *A.* **176**, 8; vgl. BUCKTON, A. W. HOFMANN, *A.* **100**, 152). Aus α-Brombuttersäure mit Ammoniumsulfit (HE., *A.* **176**, 9). — Die freie Säure ist ein hygroskopischer Sirup (HE.). Beim Behandeln des Bariumsalzes mit PCl_5 entsteht das Chlorid der α-Chlorbuttersäure (HE.). — $CuC_4H_6O_5S + 4H_2O$. Blaugrüner Firnis oder grüne Warzen. Wird aus der wäßr. Lösung durch Alkohol gefällt (HE.). — $Ag_2C_4H_6O_5S$. Prismen. Unlöslich in Alkohol. Die wäßr. Lösungen zersetzen sich bei gewöhnlicher Temperatur (HE.). — $CaC_4H_6O_5S + 2H_2O$. Nadeln (aus 50%igem Alkohol + Äther) (charakteristisch). Unlöslich in absolutem Alkohol (HE.). — $BaC_4H_6O_5S + 2H_2O$. Blättchen. 100 Tle. Wasser lösen bei 16° 7,11 Tle. wasserfreies Salz. Unlöslich in absolutem Alkohol (HE.). — $ZnC_4H_6O_5S + 5H_2O$. Vierseitige Prismen (HE.). — $PbC_4H_6O_5S + 2H_2O$. Amorph (HE.).

Butansäure-(1)-sulfonsäure-(3), Propan-α-carbonsäure-β-sulfonsäure, Buttersäure-β-sulfonsäure, β-Sulfo-buttersäure $C_4H_8O_5S = HO_3S \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *B.* Aus β-Chlor-buttersäureäthylester und $(NH_4)_2SO_3$ (HEMILIAN, *A.* **176**, 10). Bei mehrtägigem Einleiten von Chlor in eine 40—50° warme wäßr. Lösung des Bariumsalzes der Verbindung $HO_3S \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot O \cdot SO_2H$ (S. 19) (HAUBNER, *M.* **12**, 546). Beim Erhitzen von Crotonsäure mit $KHSO_3$ oder NH_4HSO_3 auf 130° (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* **18**, 483; vgl. MICHAEL, *J. pr.* [2] **60**, 430). — Durchsichtige zerfließliche Gallerte (HE.). Das Bariumsalz gibt beim Schmelzen mit Ätzkali Essigsäure (HAU.). — $BaC_4H_6O_5S + H_2O$. Firnis (HE.). — $BaC_4H_6O_5S + 2H_2O$. Krystallinisch (B., W.). — $PbC_4H_6O_5S$ (B., W.).

2. *Sulfonsäure der Methylpropansäure* $C_4H_8O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CO_2H$.

2-Methyl-propansäure-(1)-sulfonsäure-(2), Propan-β-carbonsäure-β-sulfonsäure, Isobuttersäure-α-sulfonsäure, α-Sulfo-isobuttersäure $C_4H_8O_5S = HO_3S \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Isobuttersäure und Chlorsulfonsäure bei 100° (ANDREASCH, *M.* **8**, 413). Aus Isobuttersäurechlorid oder Isobuttersäureanhydrid und konz. Schwefelsäure (VAN CHARANTE,

R. **24,** 71). Aus Dimethylpseudothiohydantoin $\begin{matrix} HN:C\cdot S\cdot C(CH_3)_2 \\ HN\text{---}CO \end{matrix}$ (Syst. No. 4298) mit Bariumchlorat und Salzsäure (A., *M.* **8,** 411). — Sehr hygroskopische Krystalle mit 2 Mol. Wasser, von denen eines im Vakuum über P_2O_5 entweicht (VAN CH.). Schmilzt dann bei 67,5—68,5° (VAN CH.). Leicht löslich in Alkohol (VAN CH.). — $Na_2C_4H_6O_5S + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Wird bei 100° wasserfrei (A.; VAN CH.). — $AgC_4H_7O_5S$. Lichtbeständig (VAN CH.). — $Ag_2C_4H_6O_5S$. Tafeln und Nadeln (VAN CH.). — $BaC_4H_6O_5S + 3H_2O$. Prismen (aus Wasser). Verliert das Wasser unterhalb 100°. 1 Tl. wasserfreies Salz löst sich bei 16° in 30,8 Tln., bei 100° in 6,4 Tln. Wasser (VAN CH.). — $BaC_4H_6O_5S + 4H_2O$. Nadeln. Verliert unterhalb 200° $3\frac{1}{2}$ Mol. H_2O, den Rest erst bei 250°. 1 Tl. wasserfreies Salz löst sich bei 16° in 22,3 Tln. Wasser. Unlöslich in Alkohol (A.).

α-Sulfo-isobuttersäure-methylester, Isobuttersäuremethylester-α-sulfonsäure $C_5H_{10}O_5S = HO_3S\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Natriumsalz der α-Sulfo-isobuttersäure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff (VAN CHARANTE, *R.* **24,** 84). Aus dem α-Sulfo-isobuttersäuredimethylester durch Verseifen mit Methylalkohol bei 100° (VAN CH., *R.* **24,** 82). Aus Isobuttersäuremethylester-α-sulfochlorid und Natriummethylat in Alkohol (VAN CH., *R.* **24,** 95). — Sirup, der, über P_2O_5 getrocknet, krystallisiert. — $NH_4C_5H_9O_5S$ (VAN CH.). — $Ba(C_5H_9O_5S)_2$. Nadeln (aus Methylalkohol + Äther) (VAN CH.).

Isobuttersäure-α-sulfonsäuremethylester $C_5H_{10}O_5S = CH_3\cdot O_3S\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem sauren Silbersalz der α-Sulfo-isobuttersäure und Methyljodid in Benzol bei 100° (VAN CHARANTE, *R.* **24,** 85). — Krystalle (aus Benzol). F: 90°.

α-Sulfo-isobuttersäure-dimethylester $C_6H_{12}O_5S = CH_3\cdot O_3S\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der α-Sulfo-isobuttersäure und Methyljodid bei 100° im geschlossenen Rohr (VAN CHARANTE, *R.* **24,** 79). — Sirupöse Flüssigkeit. F: 4°. Kp_1: 82—78°. D^{20}: 1,2584. n_D: 1,44481. — Wird durch Erhitzen mit Methylalkohol auf 100° in der Sulfogruppe verseift. Liefert mit NH_3 in amylalkoholischer Lösung isobuttersäuremethylester-α-sulfonsaures Ammonium.

Anhydrid der Isobutyrylchlorid-α-sulfonsäure $C_8H_{12}O_7Cl_2S_2 = ClOC\cdot C(CH_3)_2\cdot SO_2\cdot O\cdot O_2S\cdot C(CH_3)_2\cdot COCl$. *B.* Aus α-sulfo-isobuttersaurem Natrium und Phosphorpentachlorid unter Zusatz von Petroläther bei 14-stündigem Schütteln (VAN CHARANTE, *R.* **24,** 90). — Nadeln (aus Petroläther). F: 61°. Zersetzt sich bei 120°.

Isobuttersäure-α-sulfochlorid $C_4H_7O_4ClS = ClO_2S\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Sulfo-isobuttersäuredichlorid in nicht zu feuchter Luft (VAN CHARANTE, *R.* **24,** 96). — Krystallinische Masse. F: 134° (Zers.).

Isobuttersäuremethylester-α-sulfochlorid $C_5H_9O_4ClS = ClO_2S\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Sulfo-isobuttersäuredichlorid und Methylalkohol bei 100° (VAN CHARANTE, *R.* **24,** 93). — Farblose Flüssigkeit von durchdringendem Geruch. Erstarrt im Kältegemisch. F: 21,5°. $Kp_{1,5}$: 60°. D_4^{20}: 1,3437. n_D: 1,46658. — Gibt mit $NaO\cdot CH_3$ in Alkohol Isobuttersäuremethylester-α-sulfonsäure.

Isobuttersäurechlorid-α-sulfochlorid, α-Sulfo-isobuttersäure-dichlorid $C_4H_6O_3Cl_2S = ClO_2S\cdot C(CH_3)_2\cdot COCl$. *B.* Aus dem Natriumsalz der α-Sulfo-isobuttersäure und Phosphorpentachlorid unter Kühlung (VAN CHARANTE, *R.* **24,** 87). — Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit. F: —10°. Kp_1: ca. 55°. D_4^{20}: 1,4696. n_D: 1,48770. — Gibt mit Methylalkohol bei 100° Isobuttersäuremethylester-α-sulfochlorid.

4. Sulfonsäuren der Carbonsäuren $C_5H_{10}O_2$.

1. ***Sulfonsäure der 2-Methyl-butansäure-(1)*** $C_5H_{10}O_2 = C_2H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

2-Methyl-butansäure-(1)-sulfonsäure-(2), Butan-β-carbonsäure-β-sulfonsäure, Methyläthylessigsäure-α-sulfonsäure $C_5H_{10}O_5S = HO_3S\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Man leitet in ein Gemisch von (5 g) Tiglinaldehyd und (50 ccm) Wasser bei 0° SO_2 bis zur Sättigung ein, neutralisiert, nachdem völlige Lösung eingetreten ist, mit Bariumcarbonat und fügt Brom im Überschuß zu (HAYMAN, *M.* **9,** 1064). — $Ag_2C_5H_8O_5S$. Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $BaC_5H_8O_5S + 5H_2O$. Tafeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

2. ***Sulfonsäure der 2-Methyl-butansäure-(4)*** $C_5H_{10}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

2-Methyl-butansäure-(4)-sulfonsäure-(x), β-Methyl-propan-α-carbonsäure-x-sulfonsäure, Isovaleriansäure-sulfonsäure, Sulfoisovaleriansäure $C_5H_{10}O_5S = HO_3S\cdot C_4H_8\cdot CO_2H$. *B.* Aus Isovaleriansäure und Chlorsulfonsäure bei 100—150° (DE VARDA, *G.* **18,** 91). — Zerfließliche krystallinische Masse. — $BaC_5H_8O_5S + H_2O$. Tafeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. Zersetzt sich nicht bei 350°. — $PbC_5H_8O_5S + 2H_2O$. Tafeln. 100 Tle. Wasser lösen 0,54 Tle. wasserfreien Salzes. Unlöslich in Alkohol.

5. Sulfonsäuren der Carbonsäuren $C_6H_{12}O_2$.

1. ***Sulfonsäure der Hexansäure*** $C_6H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Hexansäure-(1)-sulfonsäure-(2), Pentan-α-carbonsäure-α-sulfonsäure, n-Capronsäure-α-sulfonsäure, α-Sulfo-n-capronsäure $C_6H_{12}O_5S = HO_3S \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *Darst.* Durch 20—24-stündiges Kochen von α-Brom-n-capronsäure-äthylester mit der $2^1/_2$fachen theoretischen Menge Ammonsulfit (v. Bittó, *B.* **30**, 1642). — Gelblicher Sirup, der im Exsiccator zu einer undeutlich krystallinisch-hygroskopischen Masse erstarrt und sich allmählich braun färbt. Enthält 1 Mol. Wasser. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Äther.

$NH_4C_6H_{11}O_5S + H_2O$. Gelblicher, stark saurer, äußerst hygroskopischer Sirup, der im Exsiccator erstarrt. Verliert bei 140° $^1/_4$ Mol. H_2O. — $Ag_2C_6H_{10}O_5S$. Sehr lichtempfindliche, sehr hygroskopische Krystallwarzen. Zersetzt sich oberhalb 100°. Sehr schwer löslich in Wasser. Reagiert schwach alkalisch. — $CaC_6H_{10}O_5S + 1^1/_2H_2O$. Krystalle. Verliert 1 Mol. H_2O bei 140°, den Rest des Wassers bei 160°. Das wasserfreie Salz löst sich in 7,1 Tln. Wasser von 22,5°. — $SrC_6H_{10}O_5S + ^1/_2H_2O$. Radial gruppierte Blätter. Verliert die Hälfte des Wassers bei 130°, den Rest bei 200°. Unlöslich in Alkohol, löslich in 7,6 Tln. Wasser von 22°. — $BaC_6H_{10}O_5S + H_2O$. Krystalle (aus heißem Wasser bei langsamem Abkühlen). Verliert $^1/_4$ Mol. H_2O bei 140°, den Rest bei 180°. Das wasserfreie Salz löst sich in 47,6 Tln. Wasser von 21°. — $BaC_6H_{10}O_5S + 1^1/_4H_2O$. Radial gruppierte Nadeln (aus Wasser + Alkohol). Wird bei 130—135° wasserfrei. — $ZnC_6H_{10}O_5S + H_2O$. Äußerst hygroskopische Masse. Reagiert schwach alkalisch. Sehr leicht löslich in Wasser. Gibt bei 130° $^3/_4$ Mol. H_2O, den Rest bei 200° ab. Das wasserfreie Salz löst sich unter starker Wärmeentwicklung in 2,3 Tln. Wasser von 24°. — $CdC_6H_{10}O_5S + H_2O$. Hygroskopische Masse. Reagiert neutral. Wird bei 140° wasserfrei und zersetzt sich oberhalb dieser Temperatur. Das wasserfreie Salz löst sich in 1,2 Tln. Wasser von 20°.

2. ***Sulfonsäure der 2-Methyl-pentansäure-(1)*** $C_6H_{12}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

2-Methyl-pentansäure-(1)-sulfonsäure-(2), Pentan-β-carbonsäure-β-sulfonsäure, Methylpropylessigsäure-α-sulfonsäure $C_6H_{12}O_5S = HO_3S \cdot C(CH_3)(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation der Bariumsalze der Methylpropylacetaldehydsulfonsäure $HO_3S \cdot C(CH_3)(C_3H_7) \cdot CHO$ oder ihrer Verbindung mit H_2SO_3 durch Brom (Ludwig, *M.* **9**, 666). — Sehr unbeständig. — $Ag_2C_6H_{10}O_5S$. Blättchen. — $CaC_6H_{10}O_5S + 1^1/_2H_2O$ (bei 100°). Schuppen. — $BaC_6H_{10}O_5S$ (bei 100°). Tafeln. Mäßig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

2. Sulfonsäuren der Dicarbonsäuren.

a) Sulfonsäuren der Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_4$.

1. Sulfonsäure der Butandisäure $C_4H_6O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Butandisäure-sulfonsäure, Äthan-α.β-dicarbonsäure-α-sulfonsäure, Bernsteinsäuresulfonsäure, Sulfobernsteinsäure $C_4H_6O_7S = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(SO_3H) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Bernsteinsäure und SO_3 (Fehling, *A.* **38**, 285). Durch Erhitzen von schwefelsaurem Silber und Succinylchlorid auf 120—130° und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser (Kämmerer, Carius, *A.* **131**, 167). Beim Kochen von Fumarsäure (Credner, *Z.* **1870**, 77) oder Maleinsäure (Messel, *A.* **157**, 15) mit einer Lösung von Kaliumsulfit. Bei der Oxydation von Thioäpfelsäure $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(SH) \cdot CO_2H$ mit Salpetersäure (Carius, *A.* **129**, 9). Beim Behandeln von Pseudothiohydantoinessigsäure $\begin{matrix} HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot S \cdot C:NH \\ CO—NH \end{matrix}$ (Syst. No. 4330) mit Bariumchlorat und Salzsäure (Andreasch, *M.* **16**, 794). — *Darst.* Man leitet SO_3 über abgekühlte Bernsteinsäure, läßt einige Stunden bei 40—50° stehen, verdünnt mit Wasser, setzt so lange Bariumcarbonat oder Bleicarbonat zu, bis keine Schwefelsäure mehr in Lösung ist, und fällt dann aus dem Filtrat mit Bariumacetat oder Bleiacetat das entsprechende Salz der Sulfobernsteinsäure aus (F.). Man kocht einige Stunden lang 23,2 g Maleinsäure mit 110 ccm einer Kaliumsulfitlösung (mit 100 g K_2CO_3 und 400 ccm H_2O bereitet); beim Verdunsten der Lösung krystallisiert das Dikaliumsalz der Sulfobernsteinsäure aus (M.).

Die freie Sulfobernsteinsäure ist ein Sirup, der im Exsiccator allmählich zu undeutlichen zerfließlichen Krystallen erstarrt (Cr.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (A.). — Gibt bei langem Kochen mit sehr konz. Kalilauge SO_2, Oxalsäure, Essigsäure und Sulfoessigsäure (M.). Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in SO_2 und Fumarsäure (M.).

$(NH_4)_3C_4H_3O_7S + H_2O$. Krystallmasse (F.). — $KC_4H_5O_7S$. Krystalle (F.; M.). — $K_2C_4H_4O_7S + 2H_2O$. Krystalle (F.; M.). — $K_3C_4H_3O_7S + H_2O$ (F.; CR.; M.). — $K_3C_4H_3O_7S + 3H_2O$ (M.). — $Ag_3C_4H_3O_7S$ (CR.; M.). — $Ca_3(C_4H_3O_7S)_2 + 3H_2O$. Blättchen (CR.). — $Ba_3(C_4H_3O_7S)_2 + 3H_2O$. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser (A.; vgl. F.). $Pb_3(C_4H_3O_7S)_2 + 2H_2O$ (CR.; M.). — $Pb_3(C_4H_3O_7S)_2 + PbO$ (F.). — $Pb_3(C_4H_3O_7S)_2 + 2PbO$. Krystallinisch (CR.).

2. Sulfonsäure der 2-Methyl-butandisäure $C_5H_8O_4 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

2-Methyl-butandisäure-sulfonsäure-(3), Propan-α.β-dicarbonsäure-α-sulfonsäure, Brenzweinsäure-α-sulfonsäure, α-Sulfo-brenzweinsäure $C_5H_8O_7S = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH(SO_3H) \cdot CO_2H$. *B.* Ita-, Citra- und Mesaconsäure geben bei mehrstündigem Kochen mit neutraler Kaliumsulfitlösung anscheinend eine und dieselbe Sulfobrenzweinsäure (WIELAND, *A.* **157**, 34). Sie entsteht aus Citraconsäure auch beim Kochen mit Ammoniumdisulfitlösung (ANDREASCH, *M.* **18**, 67). Bei der Oxydation von Pseudothiohydantoinpropionsäure $\begin{array}{l}HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH \cdot S \cdot C:NH \\ \qquad\qquad CO\text{———}NH\end{array}$ mittels chlorsauren Bariums in salzsaurer Lösung (A., *M.* **18**, 66). — Die freie Säure krystallisiert schwer und löst sich sehr leicht in Wasser (W.). Gibt beim Schmelzen mit überschüssigem Ätzkali eine Säure $C_5H_8O_5$ (W.). — $Ca_3(C_5H_5O_7S)_2 + 7H_2O$. Krystallinisch. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem, unlöslich in Alkohol. Hält bei 160° 1 Mol. H_2O zurück, das bei 180° entweicht (W.). — $Ba_3(C_5H_5O_7S)_2 + 4$ oder $6H_2O$. Amorpher weißer Niederschlag (aus Wasser + Alkohol) (A.).

3. Sulfonsäure der 2-Methyl-3-methylsäure-pentansäure-(5) $C_7H_{12}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$.

2-Methyl-3-methylsäure-pentansäure-(5)-sulfonsäure-(2), γ-Methyl-butan-α.β-dicarbonsäure-γ-sulfonsäure, [Sulfoisopropyl]-bernsteinsäure $C_7H_{12}O_7S = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot C(CH_3)_2 \cdot SO_3H$. *B.* Aus Sulfocamphylsäure $C_9H_{14}O_5S$ (Syst. No. 1584) durch Salpetersäure (spez. Gew.: 1,25) (KACHLER, *A.* **169**, 181). — Krystalle mit $3H_2O$ (KÖNIGS, HÖRLIN, *B.* **26**, 2046). Schmilzt gegen 167° unter Zersetzung (Kö., H.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Eisessig, sehr schwer in Chloroform und Benzol (Kö., H.). — Verliert bei 100° $2H_2O$ (Kö., H.). Zerfällt im Vakuum bei 160—170° in Terebinsäure $\begin{array}{l}(CH_3)_2C \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \\ O\text{————————}CO\end{array}$, SO_2 und H_2O (Kö., H.). — $Ba_3(C_7H_9O_7S)_2$ (bei 130°). Gummiartig (KA.).

b) Sulfonsäure einer Dicarbonsäure $C_nH_{2n-4}O_4$.

Sulfonsäure der Butendisäure $C_4H_4O_4 = HO_2C \cdot CH:CH \cdot CO_2H$.

Butendisäuresulfonsäure, Äthylen-αβ-dicarbonsäure-α-sulfonsäure, Fumarsäuresulfonsäure $C_4H_4O_7S = HO_2C \cdot CH:C(SO_3H) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von Furancarbonsäure-(2)-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 2634) mit Brom (HILL, PALMER, *Am.* **10**, 421). Durch Oxydation von 5-Brom-furan-carbonsäure-(2)-sulfonsäure-(3) mit Brom (H., P., *Am.* **10**, 414) oder mit Salpetersäure (H., P., *Am.* **10**, 417). Aus 2.5-Dibrom-furan-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 2629) mit Brom (H., P., *Am.* **10**, 414). — Amorph. Äußerst löslich in Wasser. — $Ag_3C_4HO_7S$. Niederschlag. — $Ba_3(C_4HO_7S)_2 + 7H_2O$. Niederschlag. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser. Hält bei 130° $3H_2O$ und bei 200° $1H_2O$ zurück.

VII. Seleninsäuren und Selenonsäuren.

Methanseleninsäure, „Methylseleninsäure" $CH_4O_2Se = CH_3 \cdot SeO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Dimethyldiselenid $(CH_3)_2Se_2$ mit konz. Salpetersäure (Wöhler, Dean, *A.* **97**, 6). — Zerfließliche Krystalle. F: 122°. Leicht löslich in Alkohol. — Gibt mit Salzsäure eine krystallisierte Verbindung $CH_5O_2ClSe = CH_4O_2Se + HCl$. — $AgCH_3O_2Se$. Prismen.

Äthanseleninsäure, „Äthylseleninsäure" $C_2H_6O_2Se = CH_3 \cdot CH_2 \cdot SeO_2H$. *B.* Aus Diäthyldiselenid und Salpetersäure (Rathke, *A.* **152**, 216). — Gibt mit Salzsäure Krystalle der Verbindung $C_2H_7O_2ClSe = C_2H_6O_2Se + HCl$.

Äthan-diselenonsäure-(1.2), Äthan-α.β-diselenonsäure $C_2H_6O_6Se_2 = HO_3Se \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SeO_3H$. *B.* Bei anhaltendem Kochen von Äthylen-bis-selencyanid $NC \cdot Se \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Se \cdot CN$ mit starker Salpetersäure (Proskauer, *B.* **7**, 1280). — Sehr zerfließlich. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Unbeständig; scheidet leicht Selen ab. — Silbersalz. Unlöslich in Wasser. — $BaC_2H_4O_6Se_2$. Löslich in heißem Wasser. — Bleisalz. Unlöslich in Wasser.

VIII. Amine.

Nomenklatur. Als einwertige Amine (Monoamine) oder **Amine** schlechthin bezeichnet man die Verbindungen, welche sich vom Ammoniak durch Austausch seiner Wasserstoffatome gegen einwertige Kohlenwasserstoffreste ableiten. Je nachdem ein, zwei oder drei Wasserstoffatome des Ammoniak-Moleküls ausgetauscht sind, unterscheidet man primäre, sekundäre und tertiäre Amine. In der älteren Literatur wurden für diese drei Klassen auch die Bezeichnungen „Amidbasen", „Imidbasen" und „Nitrilbasen" benutzt. Beispiele:

$C_2H_5 \cdot NH_2$	$(CH_3)(C_2H_5)NH$	$(CH_3)(C_2H_5)(C_5H_{11})N$
primäres Amin,	sekundäres Amin,	tertiäres Amin.

Die Verbindungen, die sich vom Ammoniumhydroxyd $NH_4 \cdot OH$ durch Vertretung der vier an N gebundenen Wasserstoffatome ableiten, z. B.:

$$(CH_3)(C_2H_5)_3N \cdot OH,$$

nennt man quaternäre — oder besser quartäre (vgl. KEHRMANN, *B.* **34**, 4170 Anm. 3) — Ammoniumbasen.

Mehrwertige Amine sind Verbindungen, in deren Molekülen mehrere Ammoniakreste, verkettet durch ein mehrwertiges Kohlenwasserstoff-Radikal, vorkommen, z. B.:

$H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$	$H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot NH_2$	$H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$	usw.
diprimäres Diamin,	triprimäres Triamin,	primär-sekundäres Diamin	

Für die Nomenklatur der einzelnen Amine pflegt man die einzelnen Radikale anzugeben, die in das Ammoniak eingetreten sind, und deren Benennungen mit der Endung „amin" zu vereinigen, z. B.:

$CH_3 \cdot NH_2$	:	Methyl-amin,
$(CH_3)(C_2H_5)NH$	:	Methyl-äthyl-amin,
$(C_2H_5)_3N$	:	Triäthyl-amin,
$CH_2{:}CH \cdot CH_2 \cdot NH_2$	:	Allyl-amin,
$H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$	:	Äthylen-diamin,
$H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$	:	Trimethylen-diamin.

Nach diesem Nomenklatur-Prinzip erscheinen die Amine als Substitutionsderivate des Ammoniaks. Man kann sie umgekehrt als Substitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe auffassen, in denen der Ammoniakrest NH_2 — die „Amino-Gruppe" — als Substituent auftritt. Die derart gebildeten Namen sind bei einwertigen Aminen vorzuziehen, wenn handliche Bezeichnungen der Kohlenwasserstoffradikale fehlen, und fast stets bei mehrwertigen Aminen. Beispiele:

$(C_2H_5)_2CH \cdot NH_2$	:	γ-Amino-pentan (oder 3-Amino-pentan),
$H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$	:	$\alpha.\gamma$-Diamino-propan,
$H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot NH_2$	:	$\alpha.\gamma.\delta$-Triamino-β-methyl-butan,
$H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$	:	α-Amino-β-dimethylamino-äthan.

In der älteren Literatur wurde für den Ammoniak-Rest NH_2 die Bezeichnung „Amido" benutzt, die seit dem Genfer Kongreß (vgl. Bd. I, S. 49) mehr und mehr durch die korrektere Bildung „Amino" verdrängt wird.

Im System unseres Handbuchs bilden die primären Amine die Registrier-Verbindungen (vgl. Leitsätze, Bd. I, S. 18). Daran schließen sich als **funktionelle Derivate** zunächst die sekundären und tertiären Amine, da diese als Produkte der Anhydrosynthese von primären

Aminen mit Alkoholen aufgefaßt werden können (z. B. $C_2H_5 \cdot NH \cdot CH_3$ aus $C_2H_5 \cdot NH_2$ und $CH_3 \cdot OH$). Den einzelnen tertiären Aminen folgen als additionelle Verbindungen (vgl. Leitsätze, Bd. I, S. 29) die zugehörigen Abkömmlinge mit fünfwertigem Stickstoff: *Amin-N-oxyde* [wie $(CH_3)_3NO$] und quartäre Ammoniumverbindungen.

Die anhydrosynthetischen Produkte, die aus 1 Mol. eines primären Amins und 1 Mol. einer Oxo-Verbindung durch Austritt eines Wassermoleküls entstehen, enthalten allgemein die Atomgruppe $-N:C<$, diejenigen aus Aminen und Aldehyden die Atomgruppe $-N:CH-$. Die letztere bezeichnet man als „*Azomethin*"-Gruppe (MÖHLAU, *B.* **31**, 2250).

Unter die anhydrosynthetischen Produkte aus primären Aminen und Oxo-Verbindungen sind auch die Verbindungen vom Typus: $R \cdot N:C^{II}$ eingeordnet, da sie als Amin-Derivate des Kohlenoxyds CO — des einfachsten Gliedes der Oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O$ — aufgefaßt werden können. Man bezeichnet diese den Nitrilen (vgl. Bd. II, S. 4) isomeren Verbindungen als *Isonitrile* oder *Carbylamine* oder zweckmäßiger als *Isocyanide*, z. B. $CH_3 \cdot N:C$: als Methyl-isocyanid (oder Acetoisonitril, Methyl-carbylamin).

Die anhydrosynthetischen Produkte aus Aminen und Carbonsäuren sind die *N-substituierten Carbonsäure-amide* und *Amidine*, z. B.:

$CH_3 \cdot NH \cdot CHO$:	Ameisensäure-methylamid, N-Methyl-formamid oder Formyl-methylamin,
$(CH_3)(C_2H_5)N \cdot CO \cdot CH_3$:	Essigsäure-methyläthylamid, N-Methyl-N-äthyl-acetamid oder Acetyl-methyläthylamin,
$CH_3 \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$:	Diacetyl-methylamin,
$CH_3 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C_2H_5$:	N-Methyl-propionamidin,
$(CH_3)_2N \cdot C(:NH) \cdot C_2H_5$:	N.N-Dimethyl-propionamidin,
$CH_3 \cdot NH \cdot C(:N \cdot CH_3) \cdot C_2H_5$:	N.N'-Dimethyl-propionamidin usw.

Unter den anhydrosynthetischen Produkten aus Aminen und Oxysäuren treten, da die Kohlensäure $HO \cdot CO \cdot OH$ in unserem System als einfachste Oxysäure aufgeführt ist (vgl. Bd. III, S. 3), an erster Stelle deren Amin-Derivate auf. Besonders zahlreich bekannt sind die *N-substituierten Urethane* (vgl. Bd. III, S. 22), *Harnstoffe* (vgl. Bd. III, S. 42) und *Guanidine* (vgl. Bd. III, S. 82). Beispiele:

$CH_3 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$:	N-Methyl-urethan,
$CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$:	symm. Dimethyl-harnstoff oder N.N'-Dimethyl-harnstoff,
$(CH_3)_2N \cdot CO \cdot NH_2$:	asymm. Dimethyl-harnstoff oder N.N-Dimethyl-harnstoff,
$CH_3 \cdot NH \cdot C(:N \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CH_3$:	symm. Trimethyl-guanidin oder N.N'.N''-Trimethyl-guanidin oder Methylimino-bis-[methylamino]-methan.

Unter den Amin-Derivaten der Thiokohlensäuren gibt es natürlich analoge N-substituierte Thiourethane und Thioharnstoffe. Hervorzuheben ist ferner die Klassenbezeichnung „*Senföle*" für die Verbindungen vom Typus $R \cdot N:CS$, welche daher rührt, daß das gewöhnliche Senföl $C_3H_5 \cdot N:CS$ (vgl. Syst. No. 338) diesem Typus angehört; Beispiel:

$CH_3 \cdot N:CS$: Methyl-senföl (oder Methyl-isothiocyanat oder Methyl-thiocarbimid).

Den Schluß bilden unter den funktionellen Derivaten der Amine diejenigen mit anorganischen Kuppelungs-Substanzen (vgl. Leitsätze, Bd. I, S. 22), soweit sie nicht — wie die primären Nitrosamine und primären Nitramine — infolge von Desmotropie-Verhältnissen (vgl. Leitsätze, Bd. I, S. 34, 40) an eine andere Stelle unseres Systems gehören. Beispiele:

N-Halogen-amine, wie $CH_3 \cdot NHCl$ und $(CH_3)_2NCl$;
Thionyl-amine, wie $C_2H_5 \cdot N:SO$;
Nitrosamine, wie $(CH_3)_2N \cdot NO$ usw.

Darauf folgen die **C-substituierten Amine.** Beispiele für die Namengebung:

$ClCH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$:	[β-Chlor-äthyl]-amin, β-Chlor-α-amino-äthan;
$BrCH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot NH_2$:	[β.γ-Dibrom-propyl]-amin, β.γ-Dibrom-α-amino-propan;
$(BrCH_2)_2CH \cdot NH_2$:	[β.β'-Dibrom-isopropyl]-amin, α.γ-Dibrom-β-amino-propan;
$CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$:	β-Brom-α-methylamino-γ-äthylamino-propan.

A. Monoamine.

(Einwertige Amine.)

1. Monoamine $C_nH_{2n+3}N$.

Bildung. Über die Theorie der Vorgänge, welche sich bei der Bildung von Aminen durch Einw. von Alkylhalogeniden auf Ammoniak abspielen, s. MALBOT, *A. ch.* [6] **13**, 451. Über den Verlauf der Einw. sekundärer Alkylhalogenide auf NH_3 vgl. JAHN, *M.* **3**, 165. Untersuchungen über die Geschwindigkeit der Bildung von Aminen und quartären Ammoniumverbindungen bei der Reaktion zwischen Alkylhalogeniden und Ammoniak bezw. Aminen: MENSCHUTKIN, *B.* **28**, 1398; **30**, 2775; **38**, 2465; *Ph. Ch.* **5**, 589; **6**, 41; **17**, 193; *C.* **1900** I, 1071; DÜBOWSKY, *C.* **1899** I, 1066; PINNER, FRANZ, *B.* **38**, 1539. — Über die Darstellung von Aminen $C_nH_{2n+1}\cdot NH_2$ aus gebromten Säureamiden $C_nH_{2n+1}\cdot CO\cdot NHBr$ nach der „HOFMANNschen Reaktion" s. JEFFREYS, *B.* **30**, 898; *Am.* **22**, 14.

Eigenschaften und Verhalten. In der wäßr. Lösung sind die Amine teils als solche, teils als Hydrate, teils als Ammoniumhydroxyde (dissoziiert und undissoziiert) enthalten, wie aus Versuchen über die Verteilung zwischen Wasser und indifferenten Lösungsmitteln geschlossen werden kann (HANTZSCH, VAGT, *Ph. Ch.* **38**, 705). Untersuchungen über isolierbare Hydrate der Amine: PICKERING, *Soc.* **63**, 141; HENRY, *B.* **27** Ref., 579. — Über die Löslichkeit der Hydroxyde des Aluminiums, Berylliums und Indiums in Aminbasen vgl. RENZ, *B.* **36**, 2751. Über die Löslichkeit von Kupferhydroxyd s. TSCHUGAJEW, *B.* **40**, 173.

Bildungswärme: THOMSEN, Thermochemische Untersuchungen [Leipzig 1886], Bd. IV, 321, 395. Neutralisationswärme: COLSON, *A. ch.* [6] **19**, 413.

Affinitätskoeffizienten, abgeleitet aus dem elektrischen Leitvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] **33**, 360ff.; aus der Esterverseifung: O., *J. pr.* [2] **35**, 117. Verhalten gegen Indicatoren: ASTRUC, *C. r.* **129**, 1021.

Magnetisches Drehungsvermögen von Aminen: PERKIN, *Soc.* **55**, 691, 713, 728.

Vergleichende Untersuchung über die Geschwindigkeit der Oxydation verschiedener Amine durch saure Permanganatlösung: VORLÄNDER, *A.* **345**, 253. Systematische Untersuchung über den Abbau von sekundären Aminen zu primären, sowie von tertiären Aminen zu sekundären durch Oxydation: DE HAAS, *R.* **14**, 166. Vergleichende Untersuchungen über die Oxydation verschiedener primärer Amine mit Sulfomonopersäure: BAMBERGER, SELIGMANN, *B.* **36**, 685, 701; BAMBERGER, *B.* **36**, 710.

Systematische Untersuchung über die Einw. von Nitrosylchlorid auf verschiedene Amine: SSOLONINA, *C.* **1898** II, 887, 888.

Bestimmung der hämolytischen Wirkung von homologen Aminen: FÜHNER, NEUBAUER, *A. Pth.* **56**, 333; s. auch VANDEVELDE, *C.* **1907** II, 1178. — Verhalten als Nährquellen für Pilze: CZAPEK, *B. Ph. P.* **2**, 560.

Diagnose der Amine. Die Methoden, welche zur Untersuchung der Frage dienen können, ob ein Amin zur Gruppe der *primären, sekundären* oder *tertiären* Amine gehört, sind ausführlich in HANS MEYERS „Analyse und Konstitutionsermittelung organischer Verbindungen" 3. Aufl. [Berlin 1916], S. 762ff. zusammengestellt. — Erwärmen mit Chloroform und alkoholischem Alkali bewirkt nur bei primären Aminen Bildung eines durch heftigen Geruch erkennbaren Isonitrils R·N:C („Isonitril-Reaktion") (A. W. HOFMANN, *B.* **3**, 767). — Schwefelkohlenstoff wirkt auf primäre und sekundäre Amine unter Bildung von Alkylaminsalzen N-alkylierter Dithiocarbamidsäuren R·NH·CS·SH bezw. $R_2N\cdot CS\cdot SH$; nur die aus den primären Aminen derart hervorgehenden Produkte liefern beim Erwärmen mit wäßr. Quecksilberchlorid- oder Eisenchlorid-Lösung die an ihrem charakteristischen Geruch leicht erkennbaren Senföle R·N:CS (Senföl-Probe) (A. W. HOFMANN, *B.* **3**, 768; **8**, 107; WEITH, *B.* **8**, 461). — Über die Charakterisierung primärer und sekundärer Amine durch die Reaktion mit Thionylchlorid s. MICHAELIS, *A.* **274**, 179; *B.* **28**, 1017. — Unterscheidung von primären, sekundären und tertiären Aminen durch das Verhalten bei der Acetylierung: N. MENSCHUTKIN, Ж. **32**, 40; *C.* **1900** I, 1071. — Über die Anwendung von Benzolsulfonsäurechlorid und anderen aromatischen Sulfonsäurechloriden zur Diagnose und zur Trennung der drei Amin-Klassen (HINSBERGsches Verfahren): HINSBERG, *B.* **23**, 2963; **33**, 3526; SSOLONINA, *C.* **1897** II, 848; **1899** II, 867; MARCKWALD, *B.* **32**, 3512; **33**, 765; DUDEN, *B.* **33**, 477; WILLSTÄTTER, LESSING, *B.* **33**, 557; HINSBERG, KESSLER, *B.* **38**, 906. — Primäre aliphatische Amine geben mit o-Xylylendibromid destillierbare N-Alkyl-dihydroisoindole $R\cdot N{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}}{>}C_6H_4$, sekundäre Amine liefern Ammoniumbromide ${\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R'}}{>}N(Br){<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}}{>}C_6H_4$, tertiäre Amine geben Diammoniumbromide

$\begin{matrix}R\\R'\\R''\end{matrix}\!>\!N(Br)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(Br)N\!<\!\begin{matrix}R\\R'\\R''\end{matrix}$ (SCHOLTZ. *B.* 31, 1707). In ähnlicher Weise unterscheiden sich die Amin-Klassen bezüglich ihres Verhaltens zu Pentamethylendibromid (v. BRAUN, *B.* 41, 2156); näheres s. Bd. I, S. 132. — Unterscheidung von primären, sekundären und tertiären Aminen durch das Verhalten gegen Nitrosobenzol: FREUNDLER, JUILLARD, *C. r.* 148, 289. — Unterschiede in der Fähigkeit der primären, sekundären und tertiären Amine zur Komplexbindung mit Kupfer, Silber usw. (TSCHUGAJEW, *B.* 40, 173). — Farbenreaktion: Aliphatische Amine geben mit einer Lösung von Nitroprussidnatrium, welche mit Brenztraubensäure versetzt ist, eine violette Färbung, die auf Zusatz von Essigsäure zunächst nach Blau umschlägt, dann rasch verschwindet (SIMON, *C. r.* 125, 536). Gibt ein Amin in Gegenwart von Nitroprussidnatrium a) mit Aldehyd Blaufärbung, so liegt ein sekundäres Amin vor, b) mit Aceton Violettrotfärbung, so liegt primäres Amin vor, c) weder mit Aldehyd noch mit Aceton Färbungen, so liegt ein tertiäres Amin vor (RIMINI, *C.* 1898 II, 133).

Zur *Diagnose der Alkyle in primären Aminen* kann das Verhalten gegen Sulfomonopersäure dienen; primäre Amine mit der Gruppe $-CH_2\cdot NH_2$ werden von diesem Agens bis zu Hydroxamsäuren, solche mit der Gruppe $\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\!>\!CH\cdot NH_2$ zu Ketoximen, solche mit der Gruppe $\begin{matrix}C\\C\\C\end{matrix}\!>\!C\cdot NH_2$ zu Alkylhydroxylaminen und den entsprechenden Nitrosoverbindungen oxydiert (BAMBERGER, *B.* 36, 710). — Alkoholisches Kali zerlegt die Dialkyl-chloramine in HCl und alkylierte Aldehydderivate: $(C_3H_7\cdot CH_2)_2NCl + NaOH = C_3H_7\cdot CH{:}N\cdot C_4H_9 + NaCl + H_2O$. Dieses Verhalten kann zur Feststellung der Alkyle eines *sekundären Amins* benutzt werden: man verwandelt das Hydrochlorid der Base durch Einw. von Natriumhypochlorit in das Chloramin, behandelt dieses nacheinander mit alkoholischer Kalilauge und mit Salzsäure und ermittelt die Spaltungsprodukte oder auch nur eins derselben. Äthylisoamylamin z. B. gibt bei dieser Behandlung Isoamylamin, Äthylamin, Isovaleraldehyd und Acetaldehyd. Ist die Bruttoformel der Base bekannt, so genügt die Bestimmung eines der vier Spaltungsprodukte, im vorliegenden Falle z. B. des Isoamylamins, um die Natur der Radikale der vorliegenden sekundären Base festzustellen (BERG, *Bl.* [3] 17, 297). — Über die Anwendung der Benzolsulfonyl-Derivate zur Entscheidung der Frage, ob ein Amin eine *gesättigte oder ungesättigte Kohlenstoffkette* besitzt, durch Prüfung des Verhaltens gegen Permanganat s. GINZBERG, *B.* 36, 2703.

Mikrochemische Erkennung und Unterscheidung der Amine: BEHRENS, *Z. Kr.* 39, 392; *Fr.* 41, 269.

Quantitative Bestimmung des an Stickstoff gebundenen Alkyls: Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von NH_4I im Kohlensäurestrom gelingt es, die am Stickstoff gebundenen Alkyle als Jodide abzutrennen und ihre Menge durch Umsetzung mit $AgNO_3$ zu bestimmen (HERZIG, MEYER, *M.* 15, 614; 16, 599; vgl. auch: BUSCH, *B.* 35, 1565; GOLDSCHMIEDT, HÖNIGSCHMID, *M.* 24, 707; GOLDSCHMIEDT, *M.* 27, 849; HERZIG, *M.* 29, 297). — Bestimmung des *an Stickstoff gebundenen Wasserstoffs* (in primären und sekundären Aminen) durch Messung des bei der Einw. auf Methylmagnesiumjodid entwickelten Methans: SUDBOROUGH, HIBBERT, *Soc.* 95, 477.

Systematische Untersuchungen über den Zerfall quartärer Ammoniumchloride und -hydroxyde in der Hitze: LOSSEN, *A.* 181, 376; A. W. HOFMANN, *B.* 14, 494; COLLIE, SCHRYVER, *Soc.* 57, 767.

Untersuchungen über die Geschwindigkeit der Bildung von Acyl-Derivaten der Amine beim Erhitzen von fettsauren Salzen der primären und sekundären Amine: MUOSELIUS, *C.* 1900 I, 1071; MENSCHUTKIN, KRIEGER, DITRICH, *C.* 1903 I, 1121.

Systematische Untersuchungen über die Bildung von Dialkyl-cyanamiden durch Einw. von Bromcyan auf tertiäre Amine nach dem Schema:
$\begin{matrix}R_I\\R_{II}\\R_{III}\end{matrix}\!>\!N + BrCN = R_I\cdot Br + \begin{matrix}R_{II}\\R_{III}\end{matrix}\!>\!N\cdot CN$ führte von v. BRAUN (*B.* 33, 1438; 40, 3933) aus.

Über Darstellungsmethoden, Eigenschaften und Verhalten von N-Alkyl-dithiocarbamidsäureestern (N-Alkyl-dithiourethanen) $R\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot R'$ und $R_2N\cdot CS\cdot S\cdot R'$ s.: DELÉPINE, *C. r.* 134, 715; 1221; *Bl.* [3] 27, 812; v. BRAUN, *B.* 35, 3369. Über Darstellung, Eigenschaften und Verhalten von N-Monoalkyl-dithiocarbamidsäure-dialkylestern $R\cdot N{:}C(S\cdot R')_2$ s.: DELÉPINE, *C. r.* 132, 1417; 134, 108; *Bl.* [3] 27, 48, 57; 29, 59. Über Darstellung, Eigenschaften und Verhalten von N-Alkyl-Derivaten des Thiuramsulfids $H_2N\cdot CS\cdot S\cdot CS\cdot NH_2$, Thiuramdisulfids $H_2N\cdot CS\cdot S\cdot S\cdot CS\cdot NH_2$ und Isothiuram-disulfids

HN:C(SH)·S·S·C(SH):NH s.: v. BRAUN, *B.* **35,** 817; **36,** 2259; v. BRAUN, STECHELE, *B.* **36,** 2275. — Systematische Untersuchungen über die Entschweflung der N-alkylierten Thioharnstoffe durch Schwermetall-Oxyde: A. W. HOFMANN, *B.* **2,** 600; DIXON, *Soc.* **63,** 318.

Allgemeines über Nitramine s. Syst. No. 395.

Charakterisierung der Amin-Derivate, welche Stickstoff in Bindung mit Phosphor enthalten (z. B. $R \cdot NH \cdot PCl_2$, $(R_2N)_3P$, $R \cdot NH \cdot POCl_2$) s. MICHAELIS, *A.* **326,** 129.

1. Aminomethan, Carbinamin, Methylamin $CH_5N = CH_3 \cdot NH_2$.

Vorkommen, Bildung, Darstellung.

V. Im Kraute von Mercurialis annua oder M. perennis (REICHARDT, *J.* **1863,** 457; **1868,** 754; SCHMIDT, *A.* **193,** 73). In der Heringslake (TOLLENS, *Z.* **1866,** 516; BOCKLISCH, *B.* **18,** 1922). Im Harn von Hunden nach Fleischfütterung (?) (SCHIFFER, *H.* **4,** 245). Im rohen Holzgeist, neben Di- und Trimethylamin (VINCENT, *Bl.* [2] **19,** 14; *A. ch.* [5] **1,** 444; *J.* **1873,** 686; LOBIN, *Bl.* [2] **19,** 16; *J.* **1873,** 687).

B. Bringt man trocknes Ammoniak und Methylchlorid in der Kälte unter einem Druck von 25 Atmosphären zusammen, so entstehen die Hydrochloride des Methylamins und Trimethylamins und NH_4Cl; eine Lösung von Ammoniak und Methylchlorid in Methylalkohol oder Äthylalkohol liefert beim Stehen in der Kälte Tetramethylammoniumchlorid und NH_4Cl (VINCENT, CHAPPUIS, *Bl.* [2] **45,** 499). Methylamin entsteht auch bei der Einw. von Methylchlorid auf eine Lösung von Natriumammonium in flüssigem Ammoniak, neben Methan und NaCl (LEBEAU, *C. r.* **140,** 1264; *Bl.* [3] **33,** 1092; CHABLAY, *C. r.* **140,** 1262). Aus Methyljodid und alkoholischem Ammoniak (A. W. HOFMANN, *A.* **79,** 19). — Beim Erhitzen von Salmiak mit Methylalkohol auf ca. 300° erfolgt je nach den Mengenverhältnissen stufenweise Methylierung bis zum Tetramethylammoniumchlorid (BERTHELOT, *A. ch.* [3] **38,** 69; *J.* **1852,** 551; WEITH, *B.* **8,** 458); leichter erfolgt die Reaktion, wenn dem Gemenge etwas Salzsäure zugesetzt wird (GIRARD, *Bl.* [2] **24,** 121). Methylamin entsteht ferner neben anderen Basen aus Methylalkohol und Chlorzinkammoniak bei 200—220° (MERZ, GASIOROWSKI, *B.* **17,** 639). Beim Überleiten von Methylalkohol über Phospham PHN_2 bei 225° bis 250° oder beim Erhitzen von Phospham mit überschüssigem Methylalkohol auf 225° unter Druck, neben Dimethylamin (VIDAL, D. R. P. 64346; *Frdl.* **3,** 13). — Aus Methylnitrat und methylalkoholischem (DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [5] **23,** 321), äthylalkoholischem (JUNCADELLA, *A.* **110,** 255; *C. r.* **48,** 343) oder wäßr. (LEA, *J.* **1862,** 327) Ammoniak. Als methylschwefelsaures Salz beim Eintropfen von Dimethylsulfat in ätherisches Ammoniak (KLASON, LUNDVALL, *B.* **13,** 1700). Aus Dimethylsulfat und 10%igem wäßr. Ammoniak bei 0° (BURMANN, *Bl.* [3] **35,** 801).

Beim Destillieren von Methylisocyanat, Trimethylisocyanursäure (Syst. No. 3889) oder von Methylharnstoff mit Kalilauge (WURTZ, *A. ch.* [3] **30,** 447; *A.* **71,** 330; **76,** 318; *J. pr.* [1] **47,** 346). — Aus Nitromethan bei der Reduktion durch überschüssigen Wasserstoff in Gegenwart von fein verteiltem Nickel zwischen 150° und 180° oder durch hydroschwefligsaures Natrium (ALOY, RABAUT, *Bl.* [3] **33,** 655) oder durch Stannochlorid (HOFFMANN, V. MEYER, *B.* **24,** 3531). Durch elektrolytische Reduktion von Nitromethan in schwefelsaurer Lösung bei 70—75° (PIERRON, *Bl.* [3] **21,** 783). Beim Behandeln von Trichlornitromethan mit Eisenfeile und Essigsäure (GEISSE, *A.* **109,** 282) oder mit Zinn und Salzsäure (WALLACH, *A.* **184,** 51). — Aus Hexamethylentetramin bei mäßiger Einw. von Salzsäure oder Essigsäure (HARTUNG, *J. pr.* [2] **46,** 16; ISCHIDZU, INOUYE, *C.* **1906** I, 1087). Aus dem Additionsprodukt von Methyljodid und Hexamethylentetramin $C_6H_{12}N_4 + CH_3I$ (Bd. I, S. 587) durch Zersetzung mit Salzsäure (DELÉPINE, *A. ch.* [7] **15,** 508, 513). Bei der Reduktion von Hexamethylentetramin (bezw. einem Gemenge von Formaldehyd und Ammoniak) mit Zinkstaub in saurer Lösung (TRILLAT, FAYOLLAT, *Bl.* [3] **11,** 23; Höchster Farbwerke, D. R. P. 73812; *Frdl.* **3,** 15). Bei der elektrochemischen Reduktion von Hexamethylentetramin in verdünnter Schwefelsäure oder in einem Gemisch von verdünnter Schwefelsäure und Ammoniumsulfat bei 12—18° (KNUDSEN, *B.* **42,** 3998; D. R. P. 143197; *C.* **1903** II, 271; vgl. Höchster Farbwerke, D. R. P. 148054; *C.* **1904** I, 134) oder in salzsaurer Lösung (BOEHRINGER & SÖHNE, D. R. P. 175071; *C.* **1906** II, 1539), neben Dimethylamin und Trimethylamin. — Aus Blausäure durch Reduktion mit Zink und Schwefelsäure (MENDIUS, *A.* **121,** 139; vgl. LINNEMANN, *A.* **145,** 38). Beim Überleiten von wasserfreier Blausäure und Wasserstoff über Platinschwarz, das auf 110° erhitzt wird (DEBUS, *A.* **128,** 200; vgl. LIN., *A.* **145,** 39). — Aus Formamid durch Reduktion mit Natrium in amylalkoholischer Lösung (GUERBET, *Bl.* [3] **21,** 780). — Aus Dicyandiamid (Bd. III, S. 91) durch Zink und Salzsäure (BAMBERGER, *B.* **16,** 1461; B., SEEBERGER, *B.* **26,** 1585). — Aus Acetamid durch Brom und Kalilauge (s. S. 33 unter Darst.) (A. W. HOFMANN, *B.* **15,** 765); zum Reaktionsverlauf vgl. auch FRANÇOIS, *C. r.* **147,** 983; *C.* **1909** I, 637. — Methylamin entsteht neben Ammoniak in geringer Menge bei der Einw. von Formaldehyd

auf Hydroxylamin in Gegenwart von konz. Salzsäure (LAPWORTH, *Soc.* **91**, 1135). — Aus Acetoxim in Eisessig durch Einw. von konz. Schwefelsäure (WALLACH, *A.* **312**, 175 Anm.). — Bei der Destillation von Glycin mit Bariumoxyd (CAHOURS, *A.* **109**, 29).

Beim Erhitzen von Morphin (WERTHEIM, *A.* **73**, 210), Kodein (ANDERSON, *A.* **77**, 374), Kreatin und Sarkosin (DESSAIGNES, *J.* **1855**, 731) mit Kaliumhydroxyd. Bei der Einw. von Chlor auf Kaffein (ROCHLEDER, *J.* **1850**, 435) oder Theobromin (ROCHLEDER, HLASIWETZ, *J.* **1850**, 437). — Bei der trocknen Destillation der Schlempe aus Rübenmelasse (DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [5] **23**, 317). Neben anderen Aminen bei der trocknen Destillation von Kleie mit Kalk (LAYCOCK, *Chem. N.* **78**, 210, 223). Bei der trocknen Destillation der Knochen; findet sich daher im Tieröl (ANDERSON, *A.* **88**, 44). — Aus Fibrin durch Streptokokken (EMMERLING, *B.* **30**, 1863). Bei der Einw. des Bacillus fluorescens liquefaciens auf Gelatine (EMMERLING, REISER, *B.* **35**, 701). Bei der Fäulnis von Fischen (BOCKLISCH in L. BRIEGER, Untersuchungen über Ptomaine, 3. Teil [Berlin 1886], S. 62).

Darst. 25 g Acetamid, das durch Abpressen auf Ton oder zwischen Filtrierpapier mittels der Handpresse von etwa anhaftendem Öl befreit worden ist, werden mit 23 ccm Brom und dann unter guter Kühlung in kleinen Portionen mit so viel Kalilauge (40 g KOH, 350 ccm Wasser) übergossen, bis die Lösung hellgelb geworden ist. Man gießt diese alsdann zu einer 75° warmen Lösung von 80 g KOH in 150 ccm Wasser, erwärmt vorsichtig auf 70° und sorgt dafür, daß die Temperatur der sich nunmehr selbst erwärmenden Flüssigkeit 75° nicht übersteigt; sobald die bei 70—75° gehaltene Flüssigkeit farblos geworden ist und sich nicht mehr spontan erwärmt, wird noch kurze Zeit bei 70° digeriert und dann das Amin unter Vorlegen eines absteigenden Kühlers in verdünnte Salzsäure destilliert. Nach beendeter Destillation dampft man die saure Lösung ein, trocknet den Rückstand bei 110° und extrahiert ihn mit der 15-fachen Gewichtsmenge heißen absoluten Alkohols, wobei etwas Ammoniumchlorid ungelöst bleibt; Ausbeute 13 g salzsaures Methylamin (A. W. HOFMANN, *B.* **15**, 765; **18**, 2741; E. FISCHER, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, 9. Aufl. [Braunschweig 1920], S. 33; FRANÇOIS, *C. r.* **147**, 430; *C.* **1908** II, 1771; vgl. auch GATTERMANN, Die Praxis des organischen Chemikers, 12. Aufl. [Leipzig 1914], S. 166). Nach FRANÇOIS (*C. r.* **147**, 680; *C.* **1909** I, 352) erhält man wesentlich bessere Ausbeuten durch folgende Abänderung des HOFMANNschen Darstellungsverfahrens: Man löst 59 g Acetamid in 180 g Brom, setzt 400 g Wasser hinzu, trägt so lange kleine Stückchen von $CaCO_3$ in Portionen von 5 g ein, bis die Gasentwicklung aufhört, filtriert, gießt das hellrote Filtrat unter Rühren in 600 ccm 30%ige gut gekühlte Natronlauge und läßt die trübe Flüssigkeit sogleich kontinuierlich in jeweils kleinen Portionen bei Wasserbadtemperatur reagieren (über einen hierzu geeigneten Apparat s. FR., *Journ. Pharm. et Chim.* [6] **28**, 538); man unterwirft das Rohprodukt der Reaktion der Wasserdampfdestillation, schüttelt das Destillat zur Entfernung des Ammoniaks mit gelbem Quecksilberoxyd, das Filtrat nochmals mit Quecksilberoxyd in Gegenwart von Natronlauge und Natriumcarbonat, filtriert und destilliert (FRANÇOIS, *C. r.* **144**, 567). Ausbeute 72% der Theorie. Über eine Modifikation des Reinigungsverfahrens zur Darstellung gasförmigen, ammoniakfreien Methylamins vgl. FRA., *C. r.* **144**, 568. — Zur Darstellung ganz reinen, ammoniakfreien Methylamins löst man 10 g Acetoxim in 10 ccm Eisessig, fügt 20 ccm konz. Schwefelsäure hinzu und erwärmt mit kleiner Flamme bis zum Aufkochen; die erkaltete Flüssigkeit wird alkalisch gemacht und destilliert (WALLACH, *A.* **312**, 175 Anm.). — Man erwärmt 2 Tle. käufliche 40%ige Formaldehydlösung mit 1 Tl. festem Ammoniumchlorid auf ungefähr 40° und dann langsam auf 95°, wobei Methylal überdestilliert; beim Einengen des Rückstandes krystallisiert zunächst Ammoniumchlorid und dann salzsaures Methylamin, das man aus Alkohol von 97 Vol.-% umkrystallisiert (BROCHET, CAMBIER, *Bl.* [3] **13**; 534); nach FRANÇOIS (*C. r.* **147**, 429; *C.* **1908** II, 1771) enthält dieses Produkt noch 3% Trimethyltrimethylentriamin. — Darstellung von Methylamin durch Zerlegung von N-Methyl-phthalimid in Phthalsäure und Methylamin: GABRIEL, *B.* **20**, 2225; **24**, 3104.

In größerem Maßstabe wird Methylamin neben Dimethylamin und Trimethylamin durch Methylierung von Ammoniak hergestellt; über die Trennung von Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin und Tetramethylammoniumhydroxyd voneinander und von Ammoniak s. S. 44 bei Trimethylamin. Verarbeitung und Scheidung von rohem, käuflichem Methylamin: A. MÜLLER, *Bl.* [2] **42**, 202.

Physikalische Eigenschaften des Methylamins
(auch Allgemeines über Verhalten als Base [vgl. dazu S. 30]).

Methylamin ist ein stark ammoniakalisch riechendes, brennbares (WURTZ, *C. r.* **29**, 170; *A.* **71**, 337; TOLLENS, *Z.* **1866**, 517) Gas, das sich im Eis-Kochsalz-Gemisch zu einer an der Luft stark rauchenden Flüssigkeit verdichtet (A. W. HOFMANN, *B.* **22**, 701). Bleibt bei —75° und 10 mm Druck flüssig (HO.; vgl. auch W., *A. ch.* [3] **30**, 449). $Kp_{757,6}$: **—6,7°**

(GIBBS, *Am. Soc.* **27**, 859); $Kp_{768,35}$: -6^0 bis $-5,5^0$ (Ho.); $D^{-10,8}$: 0,699 (Ho.). — 1 Volum Wasser löst bei $12,5^0$ 1153,9 Volumen und bei 25^0 959 Volumen Methylamin (W., *A. ch.* [3] **30**, 450; *A.* **76**, 318). Wärmetönung beim Lösen des gasförmigen Methylamins in Wasser: BONNEFOI, *C. r.* **127**, 516; *A. ch.* [7] **23**, 362. Verteilung des Methylamins zwischen Wasser und Isoamylalkohol: HERZ, FISCHER, *B.* **37**, 4751. Flüssiges Methylamin ist ein auffallend gutes Lösungsmittel für organische Verbindungen, die Lösungen besitzen meist ein gutes Leitvermögen (GIBBS, *Am. Soc.* **28**, 1395). Mit vielen Verbindungen, sowohl organischen wie anorganischen, vereinigt es sich als Krystallmethylamin (GI.). Elektrisches Leitvermögen verschiedener Verbindungen in flüssigem Methylamin: FRANKLIN, GIBBS, *Am. Soc.* **29**, 1389. Löslichkeit von Chlorsilber und Bromsilber in wäßr. Methylaminlösungen: EULER, *B.* **36**, 2878; BODLÄNDER, EBERLEIN, *B.* **36**, 3947. — Absorptionsspektrum von Methylaminhydrochlorid in wäßr. Lösung: HARTLEY, DOBBIE, *Soc.* **77**, 325. — Bildungswärme von flüssigem Methylamin: LEMOULT, *C. r.* **143**, 747; *A. ch.* [8] **10**, 403. Molekulare Verbrennungswärme für gasförmiges Methylamin bei konstantem Druck: 258,32 Calorien (THOMSEN, *Ph. Ch.* **52**, 343; Thermochemische Untersuchungen, Bd. IV [Leipzig 1886], S. 134), 256,9 Calorien (A. MÜLLER, *Bl.* [2] **44**, 609); für flüssiges Methylamin bei konstantem Druck 258,1 Calorien (LEMOULT, *A. ch.* [8] **10**, 403). — Kritische Temperatur, kritischer Druck: VINCENT, CHAPPUIS, *C. r.* **103**, 380, 381; *J.* **1886**, 202. — Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *C. r.* **148**, 414. Dielektrizitätskonstante: SCHLUNDT, *C.* **1902 I**, 3. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **9**, 93. Elektrische Leitfähigkeit von flüssigem Methylamin: BLEEKRODE, *Ann. d. Physik*, [N. F.] **3**, 174. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25^0: $5,0 \times 10^{-4}$ (BREDIG, *Ph. Ch.* **13**, 294; vgl. OSTWALD, *J. pr.* [2] **33**, 360). Leitfähigkeit des salzsauren Salzes in flüssigem Schwefeldioxyd: WALDEN, CENTNERSZWER, *Ph. Ch.* **39**, 525; WA., *B.* **35**, 2023. Geschwindigkeit der Verseifung von Essigester durch Methylamin: OSTW., *J. pr.* [2] **35**, 117. Die wäßr. Lösung des Methylamins reagiert wie Ammoniaklösung: sie bläut Lackmus, bildet mit Salzsäure Nebel, sie fällt die Lösungen der Metallsalze, bildet mit Platinchlorwasserstoffsäure ein dem Platinsalmiak analoges Doppelsalz $2(CH_3 \cdot NH_2 + HCl) + PtCl_4$, verbindet sich mit Platinchlorür zu einer grünen Verbindung $2CH_3 \cdot NH_2 + PtCl_2$, dem „grünen Salz" von MAGNUS entsprechend (WURTZ, *A. ch.* [3] **30**, 452, 457, 462; *A.* **76**, 323). Abweichend vom Ammoniak löst wäßr. Methylaminlösung leicht Aluminiumhydroxyd auf (vgl. RENZ, *B.* **36**, 2753). Wärmetönung bei der Neutralisation des Methylamins durch HCl und CO_2: MÜLLER, *Bl.* [2] **43**, 215.

Chemisches Verhalten des Methylamins.

Verhalten des Methylamins als Base s. am Schluß des vorstehenden Abschnitts.

Methylamin zerfällt bei $1200-1300^0$ in Ammoniak, Cyanwasserstoff, Methan, Wasserstoff und Stickstoff (A. MÜLLER, *Bl.* [2] **45**, 439). Einw. der dunklen elektrischen Entladung auf Methylamin in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 776. Bei der Elektrolyse der Methylaminsalze unter Verwendung einer Quecksilberkathode bildet sich ein Amalgam, das bei der Zersetzung wieder Methylamin liefert (CROTOGINO, *Z. El. Ch.* **7**, 648). — Entzündet man eine wäßr. Lösung von Methylamin, so enthält die verbleibende Flüssigkeit Blausäure (TOLLENS, *Z.* **1866**, 516). Beim Schütteln einer wäßr. Methylaminlösung mit Sauerstoff in Gegenwart von Kupfer entstehen Formaldehyd und Ammoniak (W. TRAUBE, SCHÖNEWALD, *B.* **39**, 183). Die Oxydation des Methylamins mit Sulfomonopersäure führt zu Formaldoxim, Formhydroxamsäure, Nitromethan, Cyanwasserstoff und Ameisensäure (BAMBERGER, SELIGMANN, *B.* **35**, 4299). Methylamin wird von Kaliumpermanganat in saurer Lösung bei Siedehitze nicht angegriffen (VORLÄNDER, BLAU, WALLIS, *A.* **345**, 267). — Bei der Destillation des salzsauren Methylamins mit konz. Natriumhypochloritlösung entsteht Methylchloramin (BERG, *A. ch.* [7] **3**, 318), mit Chlorkalk Methyldichloramin (BAMBERGER, RENAULD, *B.* **28**, 1683). Salzsaures Methylamin entwickelt mit Natriumhypobromitlösung langsam Stickstoff (DEHN, *Am. Soc.* **31**, 1230; vgl. OECHSNER DE CONINCK, *C. r.* **126**, 1042) unter Bildung von Kohlenstofftetrabromid, Ameisensäure und Cyanwasserstoff (DEHN). Durch Einw. von Brom und Kalilauge auf salzsaures Methylamin entsteht Methyldibromamin (A. W. HOFMANN, *B.* **15**, 767; **16**, 558; vgl. DEHN). — Beim Erhitzen von salzsaurem Methylamin mit konz. Jodwasserstoffsäure auf 275^0 entstehen Methan und Ammoniak (BERTHELOT, *Bl.* [2] **9**, 179; *J.* **1867**, 347). — Reaktion von Methylamin mit SO_3: BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* **16**, 1267. Trägt man eine ätherische Lösung von Sulfurylchlorid in eine gekühlte ätherische Lösung von Methylamin ein, so erhält man symmetrisches Dimethylsulfamid $SO_2(NH \cdot CH_3)_2$ (FRANCHIMONT, *R.* **3**, 418). — Beim Erhitzen der wäßr. Lösung von salpetrigsaurem Methylamin (aus dem Hydrochlorid und $AgNO_2$) entstehen Methylalkohol und Stickstoff (LINNEMANN, *A.* **145**, 40; vgl. *A.* **144**, 131). Zur Einw. von salpetriger Säure auf Methylaminsalze vgl. auch EULER, *C.* **1903 II**, 1165; *A.* **330**, 288. — Salzsaures Methylamin setzt sich mit Phosphoroxychlorid in der Wärme zu N-Methyl-phosphamidsäuredichlorid $CH_3 \cdot NH \cdot POCl_2$ um (MICHAELIS, *A.* **326**, 172). — Bindung von CO_2 durch Methylamin in Gegenwart von Kalkmilch: SIEGFRIED, NEUMANN, *H.* **54**, 434. — Metallisches

Lithium löst sich bei -20^0 in verflüssigtem Methylamin zu einer blauen Flüssigkeit, welche bei der Verdunstung wieder metallisches Lithium ausscheidet (MOISSAN, *C. r.* **128**, 26); vgl. die Angaben über Lithiummethylammonium, S. 36. Metallisches Caesium löst sich bei -60^0 in verflüssigtem Methylamin zu einer unbeständigen, tief dunkelblauen Flüssigkeit, die sich bereits bei -20^0 unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung von Caesiummethylamid (S. 36) zersetzt (RENGADE, *C. r.* **140**, 246; *A. ch.* [8] **11**, 395). — Methylamin gibt mit NESSLERS Reagens einen gelblichen Niederschlag, der sich weder auf Zusatz von Wasser noch auf Zusatz von überschüssigem Reagens löst (Unterschied von Dimethylamin und Trimethylamin) (DELÉPINE, *A. ch.* [7] **8**, 464; vgl. auch CHARITSCHKOW, Ж. **39**, 230; *C.* **1907 I**, 1730). Über die Fällung verschiedener Metallsalzlösungen durch Methylamin vgl.: WURTZ, *A.* **71**, 338; LEA, *J.* **1862**, 328.

Bringt man wasserfreies Methylamin und Methylchlorid in der Kälte unter starkem Druck zusammen, so entstehen salzsaures Methylamin und Tetramethylammoniumchlorid (VINCENT, CHAPPUIS, *Bl.* [2] **45**, 501). — Bei der elektrochemischen Reduktion von Methylamin in verdünnter Schwefelsäure in Gegenwart von Formaldehyd entstehen Di- und Trimethylamin (KNUDSEN, *B.* **42**, 4000). Methylamin gibt mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Formaldehyd in wäßr. Lösung Methylaminomethanol $CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot OH$, das durch festes Kaliumhydroxyd leicht in Trimethyltrimethylentriamin $CH_3\cdot N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot N(CH_3)}{CH_2\cdot N(CH_3)}>CH_2$ (Syst. No. 3796) verwandelt wird (HENRY, *Bulletin de l'Académie Royale de Belgique* [3] **28**, 359). — Beim Behandeln von salzsaurem Formiminoäthyläther mit 3 Mol.-Gew. alkoholischem Methylamin entsteht N.N'-Dimethyl-formamidin $CH_3\cdot N:CH\cdot NH\cdot CH_3$ (PINNER, *B.* **16**, 358, 1648). Wäßr. Methylamin reagiert mit Chlorameisensäureester unter Bildung von N-Methylurethan (SCHREINER, *J. pr.* [2] **21**, 124; v. PECHMANN, *B.* **28**, 855). Beim Überleiten von Phosgen über salzsaures Methylamin bei 250—300° entsteht Methylcarbamidsäurechlorid (GATTERMANN, SCHMIDT, *A.* **244**, 34). Bei der Einw. einer Lösung von Phosgen in Benzol auf eine wäßr. Lösung von Methylamin in Gegenwart überschüssigen Alkalis zur Bindung der Salzsäure entsteht N.N'-Dimethyl-harnstoff (MARCKWALD, *B.* **23**, 3207). Beim Verdampfen einer Lösung von schwefelsaurem Methylamin mit Kaliumcyanat entsteht Methylharnstoff (WURTZ, *A. ch.* [3] **30**, 460; *A.* **76**, 322; *C. r.* **32**, 415; *A.* **80**, 346). Methylamin reagiert in ätherischer Lösung mit Chlorcyan unter Bildung von Methylcyanamid und symm. Dimethylguanidin (KAESS, GRUZKIEWICZ, *B.* **35**, 3599; vgl. CAHOURS, CLOËZ, *C. r.* **38**, 356; *A.* **90**, 95); analog verläuft die Reaktion mit Bromcyan (BAUM, *B.* **41**, 524; MC KEE, *Am.* **36**, 211). Methylamin liefert mit Jodcyan in alkoholischer Lösung im geschlossenen Rohr bei 100° symm. Dimethylguanidin (SCHENCK, *Ar.* **247**, 493). Salzsaures Methylamin wird durch Erwärmen mit Cyanamid in alkoholischer Lösung auf 60—70° in Methylguanidin übergeführt (TATARINOW, *J.* **1879**, 333; vgl. ERLENMEYER, *B.* **3**, 896). Alkoholisches Methylamin gibt mit Kohlenoxysulfid N-methyl-thiocarbamidsaures Methylamin (FREUND, ASBRAND, *A.* **285**, 173). Wäßr. Methylamin gibt mit Schwefelkohlenstoff in Alkohol methyldithiocarbamidsaures Methylamin (F., A., *A.* **285**, 175; vgl. A. W. HOFMANN, *J. pr.* [1] **104**, 81). Methylamin addiert Senföle unter Bildung von Methylthioharnstoffen, z. B. Methylsenföl unter Bildung von N.N'-Dimethyl-thioharnstoff (ANDREASCH, *M.* **2**, 277). Bei der Einw. von Methylamin auf Glykolsäurenitril in wäßr. Lösung entstehen Methylamino-acetonitril und Methyliminodiessigsäuredinitril $CH_3\cdot N(CH_2\cdot CN)_2$ (ESCHWEILER, *A.* **279**, 39). Beim Einleiten von Methylamin in unter 0° abgekühlten Acetessigester entsteht β-Oxy-β-methylamino-buttersäure-äthylester (S. 80) (KUCKERT, *B.* **18**, 618); erwärmt man dagegen Acetessigester mit wäßr. Methylaminlösung, so erhält man β-Methylimino-buttersäure-äthylester (S. 80) (KNOEVENAGEL, REINECKE, *B.* **32**, 420 Anm.). Methylamin liefert mit Acetondicarbonsäurediäthylester und Benzaldehyd ein Gemisch von zwei stereoisomeren N-Methyl-$\alpha.\alpha'$-diphenyl-piperidon-$\beta.\beta'$-dicarbonsäure-diäthylestern (PETRENKO-KRITSCHENKO, *B.* **42**, 3684). — Reagiert mit einem stark gekühlten Gemisch von Thionylanilin $C_6H_5\cdot N:SO$ und Toluol unter Bildung von Thionylmethylamin $CH_3\cdot N:SO$ (MICHAELIS, SCHUMACHER, *A.* **274**, 187). Liefert bei Gegenwart von Soda mit Benzoldiazoniumsalzen primär Methyl-phenyl-triazen, $CH_3\cdot N_3H\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2228), das aber leicht mit überschüssiger Diazoverbindung in Bisbenzolazomethylamin $(C_6H_5\cdot N:N)_2N\cdot CH_3$ oder $C_6H_5\cdot N:N\cdot N(C_6H_5)\cdot N:N\cdot CH_3$ (Syst. No. 2251) übergeht (GOLDSCHMIDT, BADL, *B.* **22**, 934; DIMROTH, *B.* **38**, 2328).

Analytisches.

Nachweis von Methylamin neben Ammoniak: Neutralisiert man eine Lösung von Methylamin mit Salzsäure, dampft zur Trockne, löst in 95%igem Alkohol und erwärmt 5 ccm dieser Lösung mit einigen Zentigramm Tetrachlorchinon auf 70—75°, so tritt Violettfärbung ein; Di- und Trimethylamin verhalten sich ebenso, während NH_4Cl unter diesen Bedingungen keine Farbreaktion gibt (TSALAPATANI, *C.* **1908 I**, 299).

Mikrochemische Reaktionen des Methylamins: BOLLAND, *M.* **29**, 969.

Prüfung von Methylamin auf Ammoniak und quantitative Bestimmung desselben: FRANÇOIS, *C. r.* **144**, 857.

Trennung von Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin und Tetramethylammoniumhydroxyd voneinander und von Ammoniak s. bei Trimethylamin, S. 44.

Hydrate des Methylamins.

$CH_5N + H_2O$. Flüssigkeit. $D^{13,9}$: 0,8993 (HENRY, *Bulletin de l'Académie Royale de Belgique* [3] **27**, 451; *B.* **27** Ref., 579). — $CH_5N + 3H_2O$. Erstarrungspunkt: $-35,8^0$ (PICKERING, *Soc.* **63**, 148).

N-Metallderivate des Methylamins.

Lithiummethylammonium $CH_5NLi = CH_3 \cdot NH_2Li$. *B.* Durch Einw. von Methylamin auf Lithium, welches auf -20^0 abgekühlt ist (MOISSAN, *C. r.* **128**, 26). — Dunkelblaue Masse. Löst sich in einem Gemisch von Äther und Methylamin mit blauer Farbe. Ist bei gewöhnlicher Temperatur beständig, wird bei höherer Temperatur oder beim Evakuieren unter Abspaltung von Methylamin und metallischem Lithium zersetzt. Wird von Wasser unter Bildung von Lithiumhydroxyd, Wasserstoff und Methylamin zersetzt.

Die Existenz des Lithiummethylammoniums ist fraglich geworden, da das analoge Lithiumammonium von RUFF, GEISEL (*B.* **39**, 828) als ein Gemisch von Lithium mit einer Lösung von Lithium in flüssigem Ammoniak erkannt worden ist.

Caesiummethylamid $CH_3 \cdot NH \cdot Cs$. *B.* Man löst Caesium bei -60^0 in flüssigem Methylamin und überläßt die Lösung im Eis-Kochsalz-Gemisch der freiwilligen Zersetzung, wobei sich Wasserstoff entwickelt (RENGADE, *C. r.* **140**, 246; *A. ch.* [8] **11**, 396). — Weiße Blättchen. Zersetzt sich beim raschen Erhitzen, desgleichen an feuchter Luft explosionsartig unter purpurvioletter Feuererscheinung, bei vorsichtigem Erhitzen auf 120^0 ohne Feuererscheinung in Caesiumcyanid und Wasserstoff. Zerfällt bei vorsichtiger Einw. von Wasser in Methylamin und Caesiumhydroxyd.

Verbindung $C_2H_6N_2Cl_2Hg_3 = [CH_3 \cdot N(HgCl)]_2Hg$. *B.* Aus $HgCl_2$ in Wasser und überschüssigem Methylamin in der Wärme (STRÖMHOLM, *Z. a. Ch.* **57**, 97). — Amorpher Niederschlag.

Salze des Methylamins mit anorganischen Säuren.

Die Salze des Methylamins (Methylammoniumsalze $CH_3 \cdot NH_3 \cdot X$) sind meist sehr leicht löslich in Wasser und auch löslich in Alkohol.

$CH_5N + HCl = CH_3 \cdot NH_3Cl$. Zerfließliche tetragonale (WAGNER, *Z. Kr.* **43**, 150; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 168) Tafeln (aus Alkohol). F: 225—226° (JARRY, *C. r.* **124**, 964), 226° bis 227° (PETIT, POLONOWSKY, *Bl.* [3] **9**, 1013); schmilzt bei 227—228° unter Sublimation (WAGNER). Siedet unter 15 mm Druck unzersetzt bei 225—230° (BROCHET, CAMBIER, *Bl.* [3] **13**, 536). Unlöslich in Chloroform (ROMBURGH, *R.* **3**, 399; WAGNER), Aceton und Äther, löslich in absolutem Alkohol (WAGNER). 100 g absoluten Alkohols lösen in der Siedehitze 23,01 g reines Salz (BERTHEAUME, *C. r.* **146**, 1215). Leitvermögen und Molekulargewicht in flüssigem SO_2: WALDEN, CENTNERSZWER, *Ph. Ch.* **39**, 525, 574; WALDEN, *B.* **35**, 2023. — $CH_5N + HBr$. Tetragonale Tafeln (WAGNER, *Z. Kr.* **43**, 151). D: 1,825 (WAGNER). Über weitere krystallographische Modifikationen vgl. WAGNER. Schmilzt bei 250—251° unter geringer Sublimation und Zersetzung (WAGNER). Löslich in absolutem Alkohol (WAGNER; WURTZ, *A. ch.* [3] **30**, 459; *A.* **76**, 321), schwer löslich in Aceton, unlöslich in Chloroform und Äther (WAGNER). — Verbindung von Methylaminhydrobromid mit Thioharnstoff $CH_5N + HBr + 4CH_4N_2S$. F: 138° (REYNOLDS, *Soc.* **59**, 392). — $CH_5N + HI$. Tetragonale Blättchen, Würfel oder Tafeln (aus Alkohol + Chloroform) (WAGNER, *Z. Kr.* **43**, 151; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 168). Ist nicht zerfließlich (WAGNER; DUNSTAN, GOULDING, *Soc.* **71**, 579). Schmilzt bei ca. 220° (DUNST., GOULD.), zwischen 260° und 270° (WAGNER). D: 2,235 (WAGNER). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Chloroform und Äther (WAGNER). Über eine weitere krystallographische Modifikation vgl. WAGNER. — $2CH_5N + H_2SO_4$. Zerfließliche Nadeln, unlöslich in absolutem Alkohol (SCHMIDT, *A.* **193**, 80; vgl. WURTZ, *A. ch.* [3] **30**, 460; *A.* **76**, 322). — $2CH_5N + MoOCl_3 + 2HCl$ s. S. 38. — $6CH_5N + H_6W_7O_{24} + 6H_2O$. Farblose Prismen, die sofort nach dem Trocknen ihr Krystallwasser abzugeben beginnen. Leicht löslich in Wasser (EKELEY, *Am. Soc.* **31**, 665). — Uranat. Hellgelber gelatinöser Niederschlag (CARSON, NORTON, *Am.* **10**, 220). — Nitrit. Farblose, äußerst zerfließliche Krystalle (EULER, *A.* **330**, 287). — $CH_5N + HNO_3$. Zerfließliche Prismen (WURTZ, *A. ch.* [3] **30**, 460; *A.* **76**, 322). F: 99—100° (FRANCHIMONT, *R.* **2**, 338). — $CH_5N + HVO_3$. Weiß, färbt sich am Licht oberflächlich dunkel (BAILEY, *Soc.* **45**, 692). — $CH_5N + HVO_3 + H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (DITTE, *A. ch.* [6] **13**, 232). — $2CH_5N + 3HVO_3 + H_2O$. Rote Krystalle (BAILEY). — $CH_5N + 2HVO_3 + 1^1/_2H_2O$. Rote Prismen (DITTE). — Carbonat. Zerfließlich (WURTZ, *A. ch.* [3] **30**, 461; *A.* **76**, 322).

Salze des Methylamins mit organischen Verbindungen sauren Charakters (soweit diese in diesem Handbuch an früherer Stelle als Methylamin abgehandelt sind).

Verbindung von Methylamin mit Nitromethan $CH_5N + CH_3O_2N$. Farblose Krystalle. F: -8^0 bis $-7,5^0$ (GIBBS, *Am. Soc.* **28**, 1414). — Methylschwefelsaures Salz $CH_5N + CH_3 \cdot O \cdot SO_3H$. Nadeln oder Schuppen, in Wasser äußerst löslich (KLASON, LUNDVALL, *B.* **13**, 1701; vgl. BURMANN, *Bl.* [3] **35**, 801). — Acetat $CH_5N + CH_3 \cdot CO_2H$. Farblose Krystalle. F: ca. 80°; sehr leicht löslich in Wasser (GIBBS, *Am. Soc.* **28**, 1409). — Saures trimethylessigsaures Salz $CH_5N + 2(CH_3)_3C \cdot CO_2H$. Zerfließliche Nadeln (aus Ligroin). F: 81°. Kp_{750}: 173—175° (korr.) (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* **6**, 239). Sehr leicht löslich in Wasser, Äther und Methylalkohol, wenig in Ligroin. — Palmitat $CH_5N + C_{15}H_{31} \cdot CO_2H$. F: 62°. Leicht löslich in Wasser (GIBBS, *Am. Soc.* **28**, 1410). — Oxalat $2CH_5N + HO_2C \cdot CO_2H$. Säulen, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (SCHMIDT, *A.* **193**, 80). — Oxamidsaures Salz $CH_5N + HO_2C \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Dimethylviolursäure $HO \cdot N:C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO-N(CH_3)}{CO-N(CH_3)}{>}CO$ durch Zersetzung mit $Ba(OH)_2$ (WHITELEY, *Soc.* **83**, 22). Weiße Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt bei 170—178° mit geringer Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Succinat $2CH_5N + HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Sehr hygroskopische Masse, die bei 130° sich zu zersetzen beginnt und bei 150° vollkommen geschmolzen ist (GIBBS, *Am. Soc.* **28**, 1410). — Verbindung von Methylamin mit $a.a'$-Dicarboxy-aconitsäure-pentamethylester (Bd. II, S. 882) $CH_5N + C_{13}H_{16}O_{10}$. Orangefarbene Blättchen. F: 111° bis 111,5° (ANSCHÜTZ, *A.* **327**, 236). — d-Tartrat $2CH_5N + HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. Schmilzt bei 148°, wahrscheinlich unter Zersetzung. Ist äußerst hygroskopisch, die wäßr. Lösung kann im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure nicht zur Trockne gebracht werden (GIBBS, *Am. Soc.* **28**, 1410). — Di-d-tartrat. Tafeln. Schmilzt bei 170°, dabei in Wasser und Methyltartrimid (Syst. No. 3241) zerfallend (LADENBURG, *B.* **29**, 2711). — Diracemat. Krystalle (aus Alkohol). F: 188° (WENDE, *B.* **29**, 2719). — Bis-Methylamin-salz der Isonitrosocyanacethydroxamsäure $2CH_5N + NC \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot NH \cdot OH$. Gelbe Nadeln (SCHOLVIEN, *J. pr.* [2] **32**, 469; vgl. WIELAND, HESS, *B.* **42**, 1350, 1359).

Methylaminsalze von Säuren, welche in diesem Handbuche später als Methylamin abgehandelt werden, sind bei diesen einzelnen Säuren angeordnet, z. B. Methylamin-pikrat bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

Additionelle Verbindungen aus Methylamin (bzw. seinen Salzen) und anorganischen Salzen usw.
(Die Salze sind auf Grund der Elementenliste (Bd. I, S. 33) geordnet.)

$3CH_5N + LiCl$. *B.* Aus Methylamin und Lithiumchlorid unterhalb 40° (BONNEFOI, *C. r.* **127**, 518). Bildungswärme: + 36,69 Calorien. — $2CH_5N + LiCl$. *B.* Aus Methylamin und Lithiumchlorid zwischen 40° und 65° (BON., *C. r.* **127**, 517). Bildungswärme: + 2588 Calorien. — $CH_5N + LiCl$. *B.* Aus Methylamin und Lithiumchlorid oberhalb + 65° (BON., *C. r.* **127**, 516). Bildungswärme: + 13,82 Calorien. — $2CH_5N + 2HCl + CuCl_2$. Olivengrüne rhombisch-bipyramidale Tafeln (TOPSÖE, *J.* **1883**, 618; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 344). — $4CH_5N + 2CuCN + Cu(CN)_2$. Grünlicher amorpher Niederschlag oder saftgrüne Tafeln. Verliert bei 100° anscheinend 2 Mol. Methylamin und hinterläßt beim Erhitzen auf 105—110° reines Cuprocyanid (LITTERSCHEID, *Ar.* **242**, 40). — $CH_5N + AgCl$. Krystalle. Zersetzt sich gegen 65° (JARRY, *C. r.* **124**, 964; *A. ch.* [7] **17**, 376). — $CH_5N + AgBr$. Krystalle (J., *A. ch.* [7] **17**, 381). — $CH_5N + AgI$. Krystalle. Geht bei 39° in die Verbindung $CH_5N + 2AgI$ über (J., *A. ch.* [7] **17**, 384). — $CH_5N + 2AgI$. Amorph J., *A. ch.* [7] **17**, 385). — $CH_5N + HCl + AuCl_3$. Monoklin-prismatisch (TOPSÖE, *J.* **1883**, 618; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 444). — $CH_5N + HCl + AuCl_3 + H_2O$. Rhombisch-bipyramidale (TOPSÖE, *J.* **1883**, 618; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 451) Säulen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (SCHMIDT, *A.* **193**, 83). Leitet man in die alkoholisch-ätherische Lösung Chlorwasserstoff ein, so fällt Methylaminhydrochlorid aus (FENNER, TAFEL, *B.* **32**, 3228).

$CH_5N + MgHPO_4 + 6H_2O$. Krystalle. Verliert beim Trocknen im Vakuum oder bei mäßiger Temperatur neben Wasser auch Amin; ist unbeständiger als das Ammoniummagnesiumphosphat (PORCHER, BRISAC, *Bl.* [3] **29**, 587; vgl. FRANÇOIS, *C. r.* **146**, 1284; *C.* **1908** II, 850). — $CH_5N + MgHAsO_4 + 8H_2O$. Ist noch unbeständiger als das entsprechende Phosphat (BRISAC, *Bl.* [3] **29**, 591). — $6CH_5N + CdCl_2$. *B.* Aus $CdCl_2$ und Methylamin bei -11^0 (LANG, *Soc.* **83**, 724). Weißes Pulver. Beim Erhitzen auf 100° entsteht die Verbindung $2CH_5N + CdCl_2$. — $2CH_5N + CdCl_2$. Beginnt bei 220° sich zu zersetzen (LANG, *Soc.* **83**, 724). — $2CH_5N + 2HCl + CdCl_2$. Tafelförmige Krystalle (RAGLAND, *Am.* **22**, 420). — $2CH_5N + 2HBr + CdBr_2$. Undeutliche tafelförmige Krystalle (R., *Am.* **22**,

422). — $CH_5N + HBr + CdBr_2$. Prismen. Sehr leicht löslich (R., *Am.* **22**, 421). — $5CH_5N + HgI_2$. Farblose Flüssigkeit. Erstarrt bei —46° zu Krystallen. Beständig in geschlossenen Gefäßen; verliert an der Luft 3 Mol.-Gew. Methylamin unter Bildung der festen Verbindung $2CH_5N + HgI_2$ (François, *C. r.* **142**, 1200; *C.* **1906** II, 494). — $2CH_5N + 2HCl + HgCl_2$. Monoklin-prismatisch (Topsöe, *J.* **1883**, 618; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 345). Zerfließlich. — $2CH_5N + HgI_2$. Prismen von ammoniakalischem Geruch. Verliert in einem Luftstrom 1 Mol.-Gew. Methylamin (Fra., *C. r.* **142**, 1201; *C.* **1906** II, 494). — $2CH_5N + 2HCl + HgI_2$. Farblose Krystalle. F: 139°. Löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform. Löslich in warmer Essigsäure. Wird durch Wasser zersetzt (Fra., *C. r.* **140**, 1698). — $2CH_5N + 2HI + HgI_2$. Blaßgelbe Tafeln. F: 221°. Unlöslich in Chloroform und absolutem Äther, löslich in absolutem Alkohol, leicht löslich in Essigsäure. Wird durch Wasser zersetzt (Fra., *C. r.* **140**, 1698). — $CH_5N + HCl + HgCl_2$. Trigonal-pseudokubische Rhomboeder (Topsöe, *J.* **1883**, 618; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 370). Sehr leicht löslich (Topsöe, *Z. Kr.* **8**, 249). — $CH_5N + HgI_2$. Gelblich weißes Pulver. Geht an der Luft nur sehr langsam in rotes HgI_2 über (Fra., *C. r.* **142**, 1201; *C.* **1906** II, 494). — $CH_5N + HI + HgI_2$. Gelbe Nadeln. F: 173°. Löslich in absolutem Alkohol und Äther, leicht löslich in Eisessig, unlöslich in Chloroform. Wird durch Hitze und Wasser in seine Komponenten zerlegt (Fra., *C. r.* **140**, 1697). — $CH_5N + HCl + 2HgCl_2$ (Strömholm, *J. pr.* [2] **66**, 466).

$4CH_5N + ZrCl_4$. Weißer Niederschlag (Matthews, *Am. Soc.* **20**, 826). — $4CH_5N + ThCl_4$ (Matthews). — $CH_5N + HCl + SnCl_2$. Prismatische Krystalle (Cook, *Am.* **22**, 437). — $CH_5N + HBr + SnBr_2$. Rote Nadeln (C., *Am.* **22**, 442). — $2CH_5N + 2HCl + SnCl_4$. Ditrigonal-skalenoedrische (Hjortdahl, *Z. Kr.* **6**, 462; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 492) Tafeln (C., *Am.* **22**, 437). Ziemlich löslich in Wasser (Hj.). — $2CH_5N + 2HBr + SnBr_4$. Kugelige Aggregate oder sechseckige Platten (C., *Am.* **22**, 443). — $4CH_5N + PbCl_4$ (Matthews, *Am. Soc.* **20**, 827).

$3CH_5N + 3HBr + 2SbBr_3 + 3H_2O$. Citronengelbe sechsseitige Blättchen (Ephraim, Weinberg, *B.* **42**, 4452). — $3CH_5N + 3HI + 2SbI_3 + 5H_2O$. Im durchfallenden Licht gelblichrote Blättchen. Sehr wenig löslich in Alkohol. Verliert bei längerem Liegen an der Luft Jod. Wird durch Wasser verhältnismäßig langsam zersetzt unter Abscheidung von Antimonoxyjodiden (Ephr., Weinb.). — $CH_5N + HCl + SbCl_3$. An den Enden abgeschrägte Prismen. Ist an der Luft etwas hygroskopisch, zerfließt aber nicht. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Wird durch Wasser zersetzt (Ephr., Weinb.). — $CH_5N + HCl + SbCl_5$. Kryställchen. Sehr leicht löslich in absolutem Alkohol und Äther. Wird durch Wasser allmählich zersetzt (Ephr., Weinb.). — $5CH_5N + 5HI + 3BiI_3$. Zinnoberroter krystallinischer Niederschlag. Geht beim Behandeln mit Alkohol zunächst in die Verbindung $3CH_5N + 3HI + 2BiI_3$ über (Kraut, Haberland, *A.* **210**, 312). — $3CH_5N + 3HCl + 2BiCl_3$. Nadeln. Wird durch siedendes Wasser unter Abscheidung von Wismutoxychlorid, durch Kalilauge unter Abscheidung von Bi_2O_3 zersetzt. Bildet mit Kaliumjodid gelbe Krystalle (Vanino, Hartl, *Ar.* **244**, 218). — $3CH_5N + 3HI + 2BiI_3$. Krystallinischer Niederschlag (Kr., Hab., *A.* **210**, 313).

$2CH_5N + 2HBr + SeBr_4$. Roter krystallinischer Niederschlag (Lenher, *Am. Soc.* **20**, 573). — $2CH_5N + 2HCl + TeCl_4$. Gelbe Platten (Lenher, *Am. Soc.* **22**, 138). — $2CH_5N + 2HBr + TeBr_4$. Stark lichtbrechende rote Krystalle (Len., *Am. Soc.* **22**, 138). — $5CH_5N + CrCl_3$. *B.* Durch Einw. von Methylamin auf Chromichlorid bei —10° (Lang, Jolliffe, *Am. Soc.* **26**, 417). Rote Krystalle. Löslich in Wasser. Zersetzt sich leicht unter Abscheidung von Chromhydroxyd. — $CH_5N + HSCN + Cr(SCN)_3 + 2NH_3 + H_2O = CH_5N + H[Cr(SCN)_4(NH_3)_2] + H_2O$. *B.* Aus dem Salz $NH_4[Cr(SCN)_4(NH_3)_2] + H_2O$ und Methylaminhydrochlorid (Christensen, *J. pr.* [2] **45**, 356). Rote Nadeln. — $2CH_5N + 2HCl + MoOCl_3$. Grüne Krystalle (Nordenskjöld, *B.* **34**, 1574).

$4CH_5N + 4HCN + Fe(CN)_2$. Gelbe tetragonale Krystalle (Hjortdahl, *J.* **1886**, 512; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 323). — $3CH_5N + 3HNO_2 + Co(NO_2)_3 = (CH_3 \cdot NH_3)_3[Co(NO_2)_6]$. Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser; zersetzt sich ohne bestimmten Schmelzpunkt (Cunningham, Perkin, *Soc.* **95**, 1564).

$2CH_5N + 2HCl + RuCl_4 = (CH_3 \cdot NH_3)_2RuCl_6$. *B.* Aus Methylaminhydrochlorid und $RuCl_3$ beim Leiten von Chlor über die wäßr. Lösung (Gutbier, Zwicker, *B.* **40**, 692). Dunkelgrünlichbraune sechseckige Blättchen. — $2CH_5N + 2HBr + RuBr_4 = (CH_3 \cdot NH_3)_2RuBr_6$. Schwarze Blättchen (Gutb., Zw.). — $4CH_5N + 4HCl + RhCl_3$. Dunkelgranatrote Prismen (Vincent, *J. pr.* [2] **33**, 208). — $2CH_5N + PdCl_2 = Pd(CH_3 \cdot NH_2)_2Cl_2$. Hellgelbe Krystalle (Gutbier, Krell, *B.* **39**, 1294). — $4CH_5N + 2PdCl_2 = Pd(CH_3 \cdot NH_2)_4Cl_2 + PdCl_2$. Rosenrote Nädelchen (Gutb., K.). — $2CH_5N + PdCl_2 + H_2O$ (?) (Lea, *J.* **1862**, 328). — $2CH_5N + 2HCl + PdCl_2$. Rotbraune Blättchen (Gutb., K., *B.* **39**, 1298; Lea, *J.* **1862**, 328). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (Lea). — $2CH_5N + PdBr_2 = Pd(CH_3 \cdot NH_2)_2Br_2$. Dunkelgelbe Krystalle (Gutb., K., *B.* **39**, 1295). — $4CH_5N + 2PdBr_2 = Pd(CH_3 \cdot NH_2)_4Br_2 + PdBr_2$. Rosenrote Nädelchen (Gutb., K., *B.* **39**, 1294). — $2CH_5N + 2HBr + PdBr_2$. Grünschillernde Blättchen, die beim Zerreiben rot werden (Gutb., K.,

B. **39**, 1298). — $2\,CH_5N + PdI_2$. Bräunlichgelbe Krystalle (GUTB., K., *B.* **39**, 1296). — $2\,CH_5N + 2\,HCl + PdCl_4$. Ziegelrote Blättchen und Nadeln (GUTBIER, WOERNLE, *B.* **39**, 4138). — $2\,CH_5N + 2\,HBr + PdBr_4$. Grüne Nadeln; schwer löslich (GUTB., W.).

$2\,CH_5N + 2\,HCl + OsCl_4 = (CH_3 \cdot NH_3)_2OsCl_6$. *B.* Durch Einwirkung von siedender konzentrierter Salzsäure auf das Oxalat $(CH_3 \cdot NH_3)_2[OsO_2(C_2O_4)_2]$ (s. u.) (WINTREBERT, *A. ch.* [7] **28**, 122). Hellrote ditrigonal-skalenoedrische (DUFET, *A. ch.* [7] **28**, 123; *Z. Kr.* **41**, 176; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 492) Rhomboeder. — $2\,CH_5N + (HO_2C \cdot CO)_2OsO_2 + 2\,H_2O$. *B.* Aus Silberosmyloxalat $Ag_2[OsO_2(C_2O_4)_2]$ (Bd. II, S. 530) und Methylaminhydrochlorid (WINTREBERT, *A. ch.* [7] **8**, 84). Braune Nadeln. Wird bei 90° wasserfrei. — $2\,CH_5N + 2\,HCl + IrCl_4 = (CH_3 \cdot NH_3)_2IrCl_6$. Dunkelrotbraune hexagonale (LENK, *Ph. Ch.* **69**, 306) Platten und Tafeln (aus 10%iger Salzsäure) (GUTBIER, LINDNER, *Ph. Ch.* **69**, 309; GUTB., RIESS, *B.* **42**, 4772; VINCENT, *Bl.* [2] **43**, 154). Löslich in Wasser, sehr wenig löslich in siedendem absoluten Alkohol (GUTB., LI.). — $2\,CH_5N + 2\,HBr + IrBr_4 = (CH_3 \cdot NH_3)_2IrBr_6$. Dunkelblaue Krystalle (aus verdünnter Bromwasserstoffsäure in Gegenwart von Bromdämpfen). Löslich in Wasser und verdünnter Bromwasserstoffsäure. Empfindlich gegen Belichtung (GUTBIER, RIESS, *B.* **42**, 4774). — $4\,CH_5N + PtCl_2$. *B.* Aus der Verbindung $2CH_5N + PtCl_2$ (s. u.) beim Erhitzen mit überschüssigem Methylamin (WURTZ, *A. ch.* [3] **30**, 463; *A.* **76**, 323; vgl. auch JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **33**, 531). Aus Kaliumplatochlorid K_2PtCl_4 und Methylamin in wäßr. Lösung (TSCHUGAJEW, *B.* **40**, 176; vgl. JÖRGENSEN). Krystalle. In Alkohol weniger löslich als in Wasser (W.). Entwickelt bei 160° Methylamin (W.). Gibt mit Kaliumplatochlorid K_2PtCl_4 die Verbindung $2CH_5N + PtCl_2$ (TSCHUGAJEW). — $2\,CH_5N + PtCl_2$. *B.* Aus Platochlorid $PtCl_2$ und konz. Methylaminlösung (WURTZ, *A. ch.* [3] **30**, 462; *A.* **76**, 323; vgl. JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **33**, 530). Aus Kaliumplatochlorid und Methylaminlösung (JÖRGENSEN; vgl. dagegen TSCHUGAJEW, *B.* **40**, 177). Aus der Verbindung $4CH_5N + PtCl_2$ durch Kaliumplatochlorid K_2PtCl_4 (TSCHUGAJEW). Grünes Pulver. Krystallisiert aus heißer, sehr verdünnter Salzsäure in langen, dünnen graugrünen Nadeln (JÖRGENSEN). Unlöslich in Wasser (W.). — $2\,CH_5N + PtBr_2$. *B.* Man engt die Lösung des Salzes $2CH_5N + PtCl_2$ in wäßr. Methylamin ein und dampft dann wiederholt mit konz. Bromwasserstoffsäure ab (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **33**, 531). Gelbe kurze Prismen. Schwer löslich in siedendem Wasser und in Alkohol. — $2\,CH_5N + 2\,HCN + Pt(CN)_2$. Vgl. darüber DEBUS, *A.* **128**, 205. — $4\,CH_5N + PtCl_4$. *B.* Man übersättigt das alkalische Filtrat, das bei der Darstellung der Verbindung $PtCl_2 + 2CH_5N$ aus K_2PtCl_4 und wäßr. Methylamin zurückbleibt, mit Salzsäure und läßt längere Zeit an der Luft stehen (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **33**, 531). Gelbe Tafeln. — $2\,CH_5N + 2\,HCl + PtCl_4 = (CH_3 \cdot NH_3)_2PtCl_6$. Goldgelbe ditrigonal-skalenoedrische (LÜDECKE, *J.* **1880**, 511; RIES, *Z. Kr.* **36**, 324; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 492) Tafeln. D: 2,510 (RIES). 100 Tle. der wäßr. Lösung enthalten bei 13,5° 1,97 Tle.; unlöslich in absolutem Alkohol und Äther (SCHMIDT, *A.* **193**, 81). — $2\,CH_5N + 2\,HBr + PtBr_4 = (CH_3 \cdot NH_3)_2PtBr_6$. Zinnoberrote (MALY, HINTEREGGER, *M.* **3**, 89) bis hellbraune (GUTBIER, BAURIEDEL, *B.* **42**, 4246) ditrigonal-skalenoedrische (RIES, vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 493; LENK, *B.* **42**. 4245) Krystalle.

Funktionelle Derivate des Methylamins.

a) Methylderivate des Methylamins.

Dimethylamin $C_2H_7N = (CH_3)_2NH$. *V.* In der Heringslake (BOCKLISCH, *B.* **18**, 1924). In schwedischen „Gärfischen" (MÖRNER, *H.* **22**, 517). CHARITSCHKOW (Ж. **38**, 1277; *C.* **1907** I, 1219) fand Dimethylamin in einem Regenwasser.

B. Aus Methyljodid und alkoholischem Ammoniak, neben den Hydrojodiden des Methylamins und Trimethylamins, Tetramethylammoniumjodid und Ammoniumjodid (A. W. HOFMANN, *Proceedings of the Royal Society of London* **12**, 382; *J.* **1862**, 329). Neben Methylamin bei der Einw. von Methylalkohol auf Phospham PHN_2 bei 225—250° (VIDAL, *C.* **1897** II, 517; D. R. P. 64346; *Frdl.* **3**, 13). Beim Einleiten von trocknem Ammoniak in siedenden Salicylsäuremethylester (TINGLE, *Am.* **24**, 278). Bei der elektrochemischen Reduktion von Hexamethylentetramin in verdünnter Schwefelsäure oder in Ammoniumdisulfatlösung bei 12—18° (KNUDSEN, *B.* **42**, 3998; D. R. P. 143197; *C.* **1903** II, 271; vgl. Höchster Farbwerke, D. R. P. 148054; *C.* **1904** I, 134), glatter in 37%iger salzsaurer Lösung unter Zusatz von 40%iger Formaldehydlösung (BOEHRINGER & SÖHNE, D. R. P. 175071; *C.* **1906** II, 1539). Bei der elektrochemischen Reduktion eines äquimolekularen Gemisches von Methylamin und Formaldehyd in schwefelsaurer Lösung, neben viel Trimethylamin (KNU., *B.* **42**, 3997, 4000). Bei der Reduktion eines Gemisches von Formaldehyd und Methylamin durch Zinkstaub und Salzsäure (Höchster Farbwerke, D. R. P. 73812; *Frdl.* **3**, 15). Als Hauptprodukt bei der direkten Hydrierung von Methylcarbylamin in Gegenwart von Nickel bei 160°, neben etwas Ammoniak, Äthylamin und Diäthylamin (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **144**, 955; *Bl.* [4] **1**, 613; *A. ch.* [8] **16**, 94). Durch Spaltung von Benzolsulfonsäuredimethylamid $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3)_2$ beim Erwärmen mit Chlorsulfonsäure (W. MARCKWALD, v. DROSTE-HUELSHOFF,

D. R. P. 105870; C. **1900** I, 524). Durch Kochen von salzsaurem p-Nitroso-dimethylanilin mit Natronlauge (BAEYER, CARO, *B.* **7**, 964) (vgl. Darstellung). Beim Kochen von 2.4-Dinitro-dimethylanilin mit Kalilauge (MERTENS, *B.* **10**, 995; vgl. BEHREND, *A.* **222**, 119). — Bei der trocknen Destillation der Rübenzuckermelassenschlempe (DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [5] **23**, 298, 316). — Bei der Fäulnis von Fischen (BOCKLISCH, *B.* **18**, 87), von Leim und von Hefe (BRIEGER, Über Ptomaine [Berlin 1885], S. 54, 55; vgl.: MÜLLER, *J.* **1857**, 402; *J. pr.* [1] **70**, 67; HESSE, *J. pr.* [1] **71**, 481; *J.* **1857**, 403).

Darst. In einem 6—7 Liter fassenden Kolben erhitzt man eine Lösung von 100 g NaOH in 4 Liter Wasser fast zum Sieden und fügt auf einmal 75 g gepulvertes salzsaures p-Nitroso-dimethylanilin und einige Zinkspäne (zur Erleichterung des Siedens) hinzu; der Kolben ist mit einem aufgesetzten Kühler versehen, an dessen oberem Ende sich ein PÉLIGOTsches U-Rohr mit 75—100 ccm konz. Salzsäure befindet; das dort aufgefangene Dimethylamin wird durch NaOH in Freiheit gesetzt und nochmals in Salzsäure geleitet. (Die Ausbeute an salzsaurem Salz ist fast theoretisch.) Man mengt das salzsaure Salz in einem einseitig geschlossenen Rohr mit ungelöschtem Kalkpulver und destilliert über vorgelegte Kalkstücke aus einem Verbrennungsofen in eine eisgekühlte Vorlage (MENSCHUTKIN, Ж. **30**, 244; *C.* **1898** II, 478; vgl. auch NORRIS, LAWS, *Am.* **20**, 54). Nach GÖTSCHMANN (*A.* **197**, 27) und VOERKELIUS (*Ch. Z.* **33**, 1091) ist das so dargestellte Dimethylamin nicht frei von Ammoniak. Befreiung des Dimethylamins von Ammoniak durch Behandlung mit Quecksilberoxyd: FRANÇOIS, *C. r.* **144**, 567; vgl. auch bei Methylamin, S. 33. Um salzsaures Dimethylamin von beigemengtem Salmiak zu befreien, behandelt man es mit Chloroform, in welchem Salmiak unlöslich ist (BEHREND, *A.* **222**, 119). — Über die Darstellung durch Methylierung von Ammoniak und die dabei erforderliche Trennung von Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin und Tetramethylammoniumhydroxyd voneinander und von Ammoniak s. S. 44.

Dimethylamin ist eine Flüssigkeit von stark ammoniakalischem Geruch. Bleibt bei —75° und 10 mm Druck flüssig (A. W. HOFMANN, *B.* **22**, 701). $Kp_{764,1}$: 7,2—7,3° (Ho.). $D^{-5,8}$: 0,6865 (Ho.). — Leicht löslich in Wasser (Ho., *Proceedings of the Royal Society of London* **12**, 382). Wärmetönung beim Lösen des gasförmigen Dimethylamins in Wasser: BONNEFOI, *A. ch.* [7] **23**, 368. — Bildungswärme von flüssigem Dimethylamin: + 11,9 Cal. (LEMOULT, *A. ch.* [8] **10**, 414). Molekulare Verbrennungswärme von gasförmigem Dimethylamin bei konstantem Druck: 420,46 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* **52**, 348; Thermochem. Untersuchungen, Bd. IV [Leipzig 1886], S. 135), 426,0 Cal. (MULLER, *Bl.* [2] **44**, 609). Molekulare Verbrennungswärme von flüssigem Dimethylamin bei konstantem Druck: 418,2 Cal. (LEMOULT, *C. r.* **143**, 748; *A. ch.* [8] **10**, 414). Kritische Temperatur, kritischer Druck: VINCENT, CHAPPUIS, *J.* **1886**, 202. — Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $7,4 \times 10^{-4}$ (BREDIG, *Ph. Ch.* **13**, 297; vgl. OSTWALD, *J. pr.* [2] **33**, 363). Affinitätskonstante bei verschiedenen Temperaturen: HANTZSCH, SEBALD, *Ph. Ch.* **30**, 297. Wärmetönung bei der Neutralisation durch HCl und durch CO_2: MULLER, *Bl.* [2] **43**, 215. Dimethylamin vermag bei gewöhnlicher Temperatur 2 Mol.-Gew. trocknen Chlorwasserstoff zu binden (KAUFLER, KUNZ, *B.* **42**, 388).

Dimethylamin zerfällt bei 820—1120° unter Bildung von Cyanwasserstoff, Methan und Wasserstoff (VOERKELIUS, *Ch. Z.* **33**, 1091; vgl. MULLER, *Bl.* [2] **45**, 439), bei Verdünnung mit über 50% Wasserstoff unter Bildung von Ammoniak und Methan (VOERKELIUS). Einw. der dunklen elektrischen Entladung auf Dimethylamin in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 776. Bei der Elektrolyse der Dimethylaminsalze unter Verwendung einer Quecksilberkathode bildet sich ein Amalgam, das sich unter Bildung von Methylamin zersetzt (CROTOGINO, *Z. El. Ch.* **7**, 648). — Die Oxydation des Dimethylamins mit Hydroperoxyd in wäßr. Lösung liefert salpetrige Säure, Formaldehyd und Ameisensäure, aber anscheinend kein Dimethylhydroxylamin (DUNSTAN, GOULDING, *Soc.* **75**, 1009). Geschwindigkeit der Oxydation mit Permanganat in saurer Lösung: VORLÄNDER, BLAU, WALLIS, *A.* **345**, 269; vgl. VORLÄNDER, *A.* **345**, 256, 257. — Dimethylamin nimmt bei 0° 2 Atome Brom auf (REMSEN, NORRIS, *Am.* **18**, 94). Brom, in eine wäßr. Dimethylaminlösung eingetragen, wirkt zunächst nach der Gleichung: $2(CH_3)_2NH + Br_2 + H_2O = (CH_3)_2NH \cdot HOBr + (CH_3)_2NH \cdot HBr$; durch überschüssiges Brom wird N-Bromdimethylamindibromid $(CH_3)_2NBr_3 + 2H_2O$ (S. 83) gefällt (RASCHIG, *B.* **18**, 2250). Dimethylamin verbindet sich mit Sulfurylchlorid in Chloroform zu Tetramethylsulfamid $[(CH_3)_2N]_2SO_2$; beim Erwärmen von salzsaurem Dimethylamin mit SO_2Cl_2 entsteht Dimethylsulfamidsäurechlorid $(CH_3)_2N \cdot SO_2Cl$ (BEHREND, *A.* **222**, 119, 121). Durch Erwärmen von salzsaurem Dimethylamin mit Alkalinitrit in schwach angesäuerter wäßr. Lösung entsteht Dimethylnitrosamin $(CH_3)_2N(NO)$ (E. FISCHER, *B.* **8**, 1588). Behandelt man das Nitrat des Dimethylamins bei gewöhnlicher Temperatur mit Essigsäureanhydrid, so entsteht Dimethylnitramin $(CH_3)_2N \cdot NO_2$ (BAMBERGER, *B.* **28**, 402; BAMB., KIRPAL, *B.* **28**, 537). Bindung von CO_2 durch Dimethylamin in Gegenwart von Kalkmilch: SIEGFRIED, NEUMANN, *H.* **54**, 434. — Dimethylamin bildet mit NESSLERs Reagens einen weißen

Niederschlag, der sich auf Zusatz von Wasser löst (DELÉPINE, *A. ch.* [7] **8**, 459; vgl. indessen CHARITSCHKOW, Ж. **39**, 230; *C.* **1907** I, 1730). Über die Fällung verschiedener Metallsalzlösungen durch Dimethylamin vgl.: VINCENT, *Bl.* [2] **33**, 156.

Bringt man wasserfreies Dimethylamin und Methylchlorid in der Kälte unter Druck zusammen, so entstehen salzsaures Dimethylamin und Tetramethylammoniumchlorid (VINCENT, CHAPPUIS, *Bl.* [2] **45**, 502). — Dimethylamin gibt mit 1 Mol.-Gew. Formaldehyd in wäßr. Lösung Dimethylaminomethanol $(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot OH$ (HENRY, *Bulletins de l'Académie Royale de Belgique* [3] **28**, 366; *B.* **28** Ref., 852), mit $^1/_2$ Mol.-Gew. Formaldehyd Tetramethylmethylendiamin $[(CH_3)_2N]_2CH_2$ (H., *Bulletins de l'Académie Royale de Belgique* [3] **26**, 203; *B.* **26** Ref., 934). Gibt mit Formaldehyd und Cyanwasserstoff in wäßr. Lösung (H., DEWAEL, *Bulletins de l'Académie Royale de Belgique* **1904**, 752; *C.* **1904** II, 945) oder mit Glykolsäurenitril (H., D., *Bulletins de l'Académie Royale de Belgique* **1904**, 905; *C.* **1904** II, 1377; H., *R.* **24**, 173) Dimethylamino-acetonitril. Verbindet sich mit Aceton zu Dimethyldiacetonamin $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N(CH_3)_2$ (Syst. No. 358) (GÖTSCHMANN, *A.* **197**, 27). — Geschwindigkeit der Amidbildung mit verschiedenen Säuren: MENSCHUTKIN, KRIEGER, DITRICH, Ж. **35**, 103; *C.* **1903** I, 1121. Dimethylamin liefert mit Phosgen in Benzol je nach den Bedingungen Tetramethylharnstoff oder Dimethylcarbamidsäurechlorid $ClOC \cdot N(CH_3)_2$ (MICHLER, ESCHERICH, *B.* **12**, 1162; FRANCHIMONT, *R.* **3**, 226 Anm.; FR., ROUFFAER, *R.* **13**, 333). Beim Leiten von Phosgen in geschmolzenes Dimethylaminhydrochlorid entsteht Dimethyl-carbamidsäurechlorid (HANTZSCH, SAUER, *A.* **299**, 85). Dimethylamin gibt in wäßr. Lösung mit Natronlauge und Chloracetyl-cyanessigsäureäthylester α-Cyan-γ-dimethylamino-acetessigsäureäthylester (BENARY, *B.* **41**, 2409). — Vereinigt sich in Gegenwart von etwas Wasser mit Äthylenoxyd schnell zu Dimethylaminoäthanol $(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$; daneben entsteht in geringer Menge eine Verbindung $C_6H_{15}O_2N = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ (?) [Kp: 150—200°] und eine Verbindung $C_8H_{19}O_3N = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ (?) [Kp_{230}: 200—230°]; bei Ausschluß von Wasser erfolgt die Bildung von Dimethylaminoäthanol erst bei 40-stündigem Erhitzen auf 150° (KNORR, MATTHES, *B.* **34**, 3483).

Mikrochemische Reaktionen des Dimethylamins: BOLLAND, *M.* **29**, 970. Prüfung von Dimethylamin auf Ammoniak und Bestimmung desselben: FRANÇOIS, *C. r.* **144**, 857. — Trennung von Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin und Tetramethylammoniumhydroxyd voneinander und von Ammoniak s. S. 44.

Hydrate des Dimethylamins: $C_2H_7N + H_2O$. Flüssigkeit. $D^{13,9}$: 0,8126 (HENRY, *Bulletins de l'Académie Royale de Belgique* [3] **27**, 451; *B.* **27** Ref., 579). — $C_2H_7N + 7H_2O$. Erstarrungspunkt: —16,85° (PICKERING, *Soc.* **63**, 150).

Salze des Dimethylamins mit anorganischen Säuren: $C_2H_7N + HCl = (CH_3)_2NH_2Cl$ (Dimethylammoniumchlorid). Rhombische (WAGNER, *Z. Kr.* **43**, 157) Nadeln und Tafeln (aus absolutem Alkohol). Über weitere krystallographische Modifikationen vgl.: WAG. F: 170,5° (WAG.), 171° (DELÉPINE, *A. ch.* [7] **8**, 459). Sehr zerfließlich (WAG.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol (DEL.) und Chloroform (WAG.; BEHREND, *A.* **222**, 119); unlöslich in Äther (WAG.). 100 Tle. Wasser lösen 208 Tle. Salz (HANTZSCH, *C.* **1902** II, 922); 100 g Chloroform lösen bei 19° 27 g (H., *B.* **38**, 1045; *C.* **1902** II, 922). Molekulargröße in Chloroform: H., *B.* **38**, 1045. Verteilung zwischen Wasser und Chloroform: HERZ, LEWY, *C.* **1906** I, 1728. Leitvermögen und Molekulargewicht in flüssigem Schwefeldioxyd: WALDEN, CENTNERSZWER, *Ph. Ch.* **39**, 526, 574. Dimethylammoniumchlorid wird bei der Temperatur der flüssigen Luft durch Kathodenstrahlen gelbgrün gefärbt (GOLDSTEIN, *B.* **36**, 1979). — $C_2H_7N + HCl + Br$. *B.* Aus Dimethylammoniumchlorid in Salzsäure oder Chloroform durch Brom (NORRIS, LAWS, *Am.* **20**, 54). Aus der Verbindung $C_2H_7N + HBr + Br$ (s. u.) durch Chlor (N., L.). Niederschlag. — $C_2H_7N + HCl + I$. Dunkelrote Nadeln. F: 100°. Löst sich in Wasser unter Jodabscheidung. Bei der Einw. von Chlor entsteht die Verbindung $C_2H_7N + HCl + Cl_2 + I$ (?) (N., L.). — $C_2H_7N + HBr$ (RASCHIG, *B.* **18**, 2249). Monoklin-prismatische (WAGNER, *Z. Kr.* **43**, 158; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 188) Nadeln oder Tafeln (aus Wasser). F: 133,5° (W.). D: 1,608 (W.). Zerfließlich; löslich in Alkohol, schwer löslich in Chloroform, unlöslich in Äther (W.). — $C_2H_7N + HBr + Br$. *B.* Durch Behandlung von 10 g Dimethylammoniumbromid mit 8 g Brom, Lösen der Masse in Alkohol und Fällung mit Äther (N., L., *Am.* **20**, 55). Gelbe Nadeln. F: 93°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in heißem Chloroform, unlöslich in Äther. — $C_2H_7N + HBr + I$. Dunkelrote Krystalle. F: 98—99° (N., L.). — $C_2H_7N + HI$. Monoklin-sphenoidische Krystalle (aus Wasser); D: 2,025 (WAGNER, *Z. Kr.* **43**, 159; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 188). F: 155° (WILLSTÄTTER, WIRTH, *B.* **42**, 1921), 152,5° (WA.), 147° (KAUFLER, JUNG, *B.* **42**, 2486). Löslich in Alkohol, unlöslich in Chloroform und Äther (WA.). — $C_2H_7N + HI + I$. *B.* Durch Einleiten von trocknem Dimethylamin in eine ätherische Jodlösung (NORRIS, LAWS, *Am.* **20**, 57). Dunkles Öl. Gibt in saurer Lösung 1 At.-Gew. Jod

ab. — $C_2H_7N + HI + I_2$. *B.* Aus dem in Jodwasserstoffsäure gelösten Dimethylammoniumjodid durch Einw. von Jod (N., L., *Am.* **20**, 56). Nadeln von dunkelblauem Stahlglanz (aus Essigester + Benzol). F: 97°. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Wird von Wasser in Dimethylammoniumjodid und Jod gespalten. — $C_2H_7N + HCl + SeO_2$ s. S. 43. — $2C_2H_7N + 2HCl + MoOCl_3$ s. S. 43. — $10C_2H_7N + H_{10}W_{12}O_{41} + 13H_2O$. Farblose abgestumpfte Oktaeder. Leicht löslich in Wasser (EKELEY, *Am. Soc.* **31**, 665). — Uranat. Hellkanariengelber gelatinöser Niederschlag (CARSON, NORTON, *Am.* **10**. 220). — $C_2H_7N + HNO_3$. Sehr zerfließliche Nadeln oder Prismen (aus absolutem Alkohol). F: 73—74° (FRANCHIMONT, *R.* **2**, 338). Sehr leicht löslich in absolutem Alkohol (FR.). Dimethylammoniumnitrat von schwach saurer Reaktion (erhalten durch Verdampfen der wäßr. Lösung) liefert bei 170° Dimethylnitrosamin, CO_2 und etwas Ameisensäure; das in einer Dimethylamin-Atmosphäre aufbewahrte Salz explodiert bei 170° (VAN ROMBURGH, *R.* **5**, 247). — $C_2H_7N + HVO_3$. Gelbliche, etwas zerfließliche Krystalle (BAILEY, *Soc.* **45**, 693). — $4C_2H_7N + 4HVO_3 + V_2O_5 + 4H_2O$. Rote Krystalle (BAI.).

Salze des Dimethylamins mit organischen Verbindungen sauren Charakters (soweit diese in diesem Handbuch an früherer Stelle als Dimethylamin abgehandelt sind): Verbindung von Dimethylamin mit Nitromalonsäuredimethylester $C_7H_{14}O_6N_2 = (CH_3)_2NH + O_2N\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Bromnitromalonsäuredimethylester und Dimethylamin, neben Bromdimethylamin (WILLSTÄTTER, HOTTENROTH, *B.* **37**, 1783). Kleine Prismen (aus Alkohol). F: 150°. Leicht löslich in Wasser. — Dimethylammoniumrhodanid. Sehr zerfließlich (SALKOWSKI, *B.* **26**, 2505). F: 114° (SAL.). Lagert sich bei mehrstündigem Erhitzen auf 130° in N.N-Dimethyl-thioharnstoff um (SAL.). Dieses Salz in unreinem Zustand hatten vermutlich auch SPICA und CARRARA (*G.* **21** I, 422) in Händen; vgl. SAL.; WALLACH, *B.* **32**, 1874. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

Additionelle Verbindungen aus Dimethylamin (bezw. seinen Salzen) und anorganischen Salzen usw. $3C_2H_7N + 3HCl + CuCl_2$. Bräunlichgelbe zerfließliche Tafeln (TOPSÖE, *Z. Kr.* **8**, 252). — $2C_2H_7N + 2HCl + CuCl_2$. Zerfließliche, gelbbraune, rhombische (?) Krystalle (T., *Z. Kr.* **8**, 252; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 346). — $C_2H_7N + HCl + CuCl_2$. Braunschwarze, an feuchter Luft zerfließliche, monoklin-prismatische (T.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 365) Krystalle. — $4C_2H_7N + Cu(CN)_2 + 2CuCN = [Cu^{II}(C_2H_7N)_4][Cu(CN)_2]_2$ (?). *B.* Man versetzt eine 10%ige Kupfersulfatlösung mit so viel Kaliumcyanidlösung, daß der anfangs entstehende Niederschlag gerade wieder gelöst ist, und darauf mit Dimethylamin (LITTERSCHEID, *Ar.* **242**, 41). Hellgrüner amorpher Niederschlag. — $C_2H_7N + HCl + AuCl_3$ (A. W. HOFMANN, *Proceedings of the Royal Society of London* **12**, 383; *J.* **1862**, 329). Gelbe monoklin-prismatische (HJORTDAHL, *Z. Kr.* **6**, 465; TOPSÖE, *Z. Kr.* **8**, 250; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 446) Tafeln. Luftbeständig; wird beim Lösen in warmem Wasser teilweise zersetzt (T.).

$2C_2H_7N + 2HBr + CdBr_2$. Tafelförmige Krystalle (RAGLAND, *Am.* **22**, 426). — $3C_2H_7N + 3HCl + 2CdCl_2$. Prismen (R.). — $C_2H_7N + HCl + CdCl_2$. Prismen. Schmilzt bei 261—262° unter Zersetzung (R.). — $C_2H_7N + HBr + CdBr_2$. Prismen (R.). — $C_2H_7N + HI + CdI_2$. Tafelförmige Krystalle (R.). — $C_2H_7N + HCl + 2CdCl_2 + 2H_2O$. Durchsichtige Krystalle. Wird bei 110° wasserfrei (R.). — $C_2H_7N + HBr + 4CdBr_2$. Kurze dicke Krystalle (R.). — $2C_2H_7N + 2HCl + HgCl_2$. Monoklin-prismatische (TOPSÖE, *J.* **1883**, 618; *Z. Kr.* **8**, 253; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 346) Krystalle. Etwas zerfließlich. — $C_2H_7N + HgCl_2$. Blättchen. F: 172° (HOFMANN, MARBURG, *A.* **305**, 202). — $C_2H_7N + HCl + HgCl_2$. *B.* Aus der Verbindung $C_2H_7N + HCl + 2HgCl_2$ durch Behandeln mit Äther (STRÖMHOLM, *J. pr.* [2] **66**, 467, 468). F: 197—198° (MÖRNER, *H.* **22**, 520). — $C_2H_7N + HCl + 2HgCl_2$. *B.* Aus der Verbindung $C_2H_7N + HCl + 3HgCl_2$ oder $C_2H_7N + HCl + 3HgCl_2 + H_2O$ durch Ausschütteln mit Äther (STRÖMHOLM, *J. pr.* [2] **66**, 467). Durch langsames Abkühlen einer heißen Lösung der Komponenten (TOPSÖE, *Z. Kr.* **8**, 253). Monoklin-prismatische (T., *Z. Kr.* **8**, 253; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 386) Krystalle. Unveränderlich an der Luft (T.). F: 233° (MÖRNER). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in warmem Wasser, von dem es unter Abscheidung des Salzes $C_2H_7N + HCl + 3HgCl_2 + H_2O$ zersetzt wird (T.). Geht beim Behandeln mit Äther in das Salz $C_2H_7N + HCl + HgCl_2$ über (STR.). — $C_2H_7N + HCl + 3HgCl_2$. Gibt an Äther 1 Mol.-Gew. $HgCl_2$ ab (STRÖMHOLM, *J. pr.* [2] **66**, 467). — $C_2H_7N + HCl + 3HgCl_2 + H_2O$. Triklin-pinakoidale (T., *Z. Kr.* **8**, 254; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 390) Krystalle. Schwer löslich in Wasser (T.). Geht durch Behandlung mit Äther in das Salz $C_2H_7N + HCl + 2HgCl_2$ über (STR.).

$2C_2H_7N + SiF_4$. Unbeständiges Pulver (COMEY, JACKSON, *Am.* **10**, 177). — $3C_2H_7N + 2SiF_4$. Zerfließliches Pulver, sublimierbar (C., J.). — $C_2H_7N + HCl + SnCl_2$. Nadeln (COOK, *Am.* **22**, 438). — $C_2H_7N + HBr + SnBr_2$. Weiße Schuppen oder Federn (COOK, *Am.* **22**, 443). — $2C_2H_7N + 2HCl + SnCl_4$. Rhombisch-bipyramidale (pseudotetragonale) (HJORTDAHL, *J.* **1882**, 474; RIES, *Z. Kr.* **36**, 332; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 502) Tafeln. D^{18}: 1,850 (RIES). — $2C_2H_7N + 2HBr + SnBr_4$. Prismen (COOK, *Am.* **22**, 444).

$5C_2H_7N + 5HI + 3BiI_3$. Zinnoberrot (KRAUT, SCHLÖSSER, *A.* **210**, 314). — $3C_2H_7N + 3HI + 2BiI_3$. Zinnoberroter mikrokrystallinischer Niederschlag (KR., SCHL.).

$3C_2H_7N + 3HBr + SeBr_4 + Br_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Selentetrabromid und 6 Mol.-Gew. Dimethylammoniumbromid in konz. Bromwasserstoffsäure durch Zusatz von Brom (NORRIS, *Am.* **20**, 507). Braune Prismen. — $2C_2H_7N + 2HBr + SeBr_4$. Rote Krystalle (LENHER, *Am. Soc.* **20**, 574). — $2C_2H_7N + 2HBr + SeBr_4 + Br_2$. Dunkelrote Nadeln (N., *Am.* **20**, 507). — $3C_2H_7N + 3HCl + 2SeOCl_2$. Zerfließliche Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (N., *Am.* **20**, 502). — $C_2H_7N + HCl + SeO_2$. Dicke Prismen. Sehr leicht löslich (N., *Am.* **20**, 503). — $3C_2H_7N + 3HBr + 2SeBr_4 + SeBr$. Dunkelbraune Krystalle (N., *Am.* **20**, 504). — $2C_2H_7N + 2HCl + TeCl_4$. Hellgelbe dicke Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Löslich in wenig Wasser, wird von viel Wasser zersetzt (N., MOMMERS, *Am.* **23**, 491). — $2C_2H_7N + 2HBr + TeBr_4$. Krystalle (aus Wasser). Wird durch viel Wasser zersetzt (N., M.). — $3C_2H_7N + 3HCl + TeCl_4 + 2TeOCl_2$. Grünlichgelbe dicke Prismen (N., M.). — $2C_2H_7N + 2HCl + TeCl_4 + TeOCl_2 + H_2O$. Fast farblose, kompakte Krystalle (N., M.). — $4C_2H_7N + 4HCl + 3TeCl_4 + TeOCl_2 + H_2O$. Dicke gelbe Säulen (N., M.). — $C_2H_7N + HSCN + Cr(SCN)_3 + 2NH_3 = [(CH_3)_2NH_2][Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$. *B.* Aus dem Salz $NH_4[Cr(NH_3)_2(SCN)_4] + H_2O$ und Dimethylammoniumchlorid (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] **45**, 357). Rote Prismen (aus heißem Alkohol). — $2C_2H_7N + 2HCl + MoOCl_3$. Grüne Krystalle (NORDENSKJÖLD, *B.* **34**, 1574).

$2C_2H_7N + 2HCl + RuCl_4 = [(CH_3)_2NH_2]_2RuCl_6$. *B.* Aus Dimethylammoniumchlorid und $RuCl_3$ beim Leiten von Chlor über die wäßr. Lösung (GUTBIER, ZWICKER, *B.* **40**, 692). Tiefdunkelgrüne Nadeln. — $2C_2H_7N + 2HBr + RuBr_4 = [(CH_3)_2NH_2]_2RuBr_6$ Blauschwarze Nadeln (G., Zw.). — $3C_2H_7N + 3HCl + RhCl_3 + 1^1/_2H_2O$. Dunkelrote rhombisch-bipyramidale (FRIEDEL, *Bl.* [2] **44**, 514; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 425) Prismen (VINCENT, *J. pr.* [2] **33**, 208). — $2C_2H_7N + PdCl_2 = Pd[(CH_3)_2NH]_2Cl_2$. Gelbe Krystalle (GUTBIER, KRELL, *B.* **39**, 1297). — $2C_2H_7N + PdBr_2 = Pd[(CH_3)_2NH]_2Br_2$. Dunkelgelbe Krystalle (G., K.).

$2C_2H_7N + 2HCl + IrCl_4 = [(CH_3)_2NH_2]_2IrCl_6$. Braunrote rhombisch-bipyramidale (pseudotetragonale) (FRIEDEL, *Bl.* [2] **43**, 154; LENK, *Ph. Ch.* **69**, 309; vgl. RIES, *Z. Kr.* **36**, 333; *Groth, Ch. Kr.* **1**, 503) Krystalle (aus verdünnter Salzsäure) (GUTBIER, RIESS, *B.* **42**, 4772; VINCENT, *Bl.* [2] **43**, 154). Löslich in Wasser, sehr wenig löslich in siedendem absolutem Alkohol (GU., LINDNER, *Ph. Ch.* **69**, 309). — $2C_2H_7N + 2HBr + IrBr_4 = [(CH_3)_2NH_2]_2IrBr_6$. Dunkelblaue Nadeln (aus verdünnter Bromwasserstoffsäure in Gegenwart von Bromdämpfen). Empfindlich gegen Belichtung. Löslich in Wasser und verdünnter Bromwasserstoffsäure (GU., RIESS, *B.* **42**, 4775). — $2C_2H_7N + PtCl_2 = Pt[(CH_3)_2NH]_2Cl_2$. *B.* Aus K_2PtCl_4 und Dimethylamin in Wasser (KOEFOED; vgl. JÖRGENSEN, *Z. a. Ch.* **48**, 378). Sechsseitige gelbe Tafeln. — $2C_2H_7N + 2HCl + PtCl_4 = [(CH_3)_2NH_2]_2PtCl_6$. Ist dimorph. Die 1. Modifikation entsteht gewöhnlich in wäßr. Lösung; orangerote rhombisch-bipyramidale (pseudotetragonale) Krystalle (LÜDECKE, *J.* **1880**, 512; TOPSÖE, *J.* **1883**, 618; NEGRI, *G.* **22** II, 519; vgl. RIES, *Z. Kr.* **36**, 330; *Groth, Ch. Kr.* **1**, 504); krystallisiert in prachtvollen, sehr langen Nadeln (A. W. HOFMANN, *Proceedings of the Royal Society of London* **12**, 383; *J.* **1862**, 329); D: 2,27 (LE BEL, *C. r.* **116**, 513). Die 2. Modifikation entsteht, wenn in der Lösung ein Überschuß von Dimethylammoniumchlorid vorhanden ist (VINCENT; vgl. HJORTDAHL, *Z. Kr.* **6**, 463), ferner aus wäßr. Lösung unterhalb 0° oder in Gegenwart der Chloroplatinate des Diisobutylamins oder Trimethylamins (LE BEL); rhombisch-bipyramidale (HJORTDAHL; NEGRI; vgl. RIES, *Z. Kr.* **36**, 331; *Groth, Ch. Kr.* **1**, 503) orangegelbe Krystalle. D: 2,12 (LE BEL). Im trocknen Zustande beständig bis 100°; wandelt sich in Lösung etwa oberhalb 10° in die 1. Modifikation um (LE BEL). — $2C_2H_7N + 2HBr + PtBr_4 = [(CH_3)_2NH_2]_2PtBr_6$. Tiefrote rhombisch-bipyramidale (HJORTDAHL, *Z. Kr.* **6**, 463; TOPSÖE, *Z. Kr.* **8**, 250; LENK, *B.* **42**, 4247; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 505) Nadeln. Färbt sich bei ca. 200° dunkel; schmilzt unscharf unter Zersetzung bei 232° (GUTBIER, BAURIEDEL, *B.* **42**, 4247). Schwer löslich in Wasser (HJ.). — $2C_2H_7N + 2HSCN + Pt(SCN)_4$. *B.* Aus $K_2Pt(SCN)_6$ und Dimethylammoniumchlorid in wäßr. Lösung (GUARESCHI, *C.* **1891** II, 620). Rote Prismen oder Nadeln. F: 160—170° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Wasser, unlöslich in Äther.

Umwandlungsprodukt von unbekannter Struktur aus Dimethylamin. Verbindung $C_4H_3ONCl_3$. *B.* Aus Dimethylamin und Perchloraceton (CH. CLOËZ, *A. ch.* [6] **9**, 217). — Nadeln. F: 104°. Sehr leicht löslich in kochendem Alkohol.

Trimethylamin $C_3H_9N = (CH_3)_3N$. *V.* In den Blättern von Chenopodium vulvaria (DESSAIGNES, *C. r.* **33**, 358; *J.* **1851**, 481; vgl. WALZ, *J.* **1852**, 552). In den Blüten von Crataegus oxyacantha (WICKE, *A.* **91**, 121). In den Pilzhyphen der Flechte Sticta fuliginosa DICKSON

(ZOPF, *A.* **297**, 272). — In der Heringslake (WERTHEIM, *J.* **1851**, 480; vgl. WINKLES, *A.* **93**, 321). Im Lebertran (?) (WINKLER, *J.* **1852**, 553). Im Kalbsblute (DESSAIGNES, *J.* **1857**, 382). Im Menschenharn (DESSAIGNES, *A.* **100**, 218; vgl. BAUER, *B. Ph. P.* **11**, 503). Trimethylamin ist ein normales Produkt des Stoffwechsels (DE FILIPPI, *H.* **49**, 433).

B. Aus Methylchlorid und Ammoniakgas unter einem Druck von 25 Atmosphären, neben Ammoniumchlorid und sehr wenig Monomethylamin (VINCENT, CHAPPUIS, *Bl.* [2] **45**, 500). Trimethylamin entsteht nur in sehr geringer Menge bei der Einw. der Methylhalogenide auf Ammoniak oder Methylamin in Lösungen (A. W. HOFMANN, *A.* **79**, 16; DUVILLIER, BUISINE, *A.ch.* [5] **23**, 332, 334, 336; VI., CHAP., *Bl.* [2] **45**, 501). Trimethylamin bildet sich ferner bei der Destillation von Tetramethylammoniumhydroxyd (Ho., WINKLES, *A.* **93**, 325; Ho., *B.* **14**, 494; DU., BU., *A. ch.* [5] **23**, 337; PARTHEIL, *B.* **22**, 3324). Bei der Elektrolyse von Trimethylphenylammoniumjodid in wäßr. Lösung an Bleikathoden (EMMERT, *B.* **42**, 1509). Beim Erhitzen von Methylalkohol mit Salmiak auf 285°, neben Tetramethylammoniumchlorid (WEITH, *B.* **8**, 459). Neben anderen Produkten bei der Einw. von Methylalkohol auf Magnesiumnitrid Mg_3N_2 (SZARVASY, *B.* **30**, 306). Beim Erhitzen von Salmiak (PLÖCHL, *B.* **21**, 2117) oder von Methylamin- oder Dimethylamin-Hydrochlorid (PL.; BROCHET, CAMBIER, *Bl.* [3] **13**, 536) mit überschüssiger Formaldehydlösung. Durch Erhitzen von Hexamethylentetramin mit Formaldehydlösung unter Druck (ESCHWEILER, *B.* **38**, 881). Durch elektrochemische Reduktion von Hexamethylentetramin in verdünnter Schwefelsäure oder in Ammoniumdisulfatlösung bei 12—18° (KNUDSEN, *B.* **42**, 3998) oder besser in 37%iger salzsaurer Lösung unter Zusatz von 40%iger Formaldehydlösung (BOEHRINGER & SÖHNE, D. R. P. 175071; *C.* **1906** II, 1539). Bei der elektrochemischen Reduktion des Gemisches von Formaldehyd und Methylamin in verdünnter Schwefelsäure (KN., *B.* **42**, 4000). Durch Reduktion von Trimethylaminoxyd (S. 49) mit Zinkstaub in saurer oder alkalischer Lösung (DUNSTAN, GOULDING, *Soc.* **75**, 796; HANTZSCH, HILLAND, *B.* **31**, 2064). Beim Kochen einer konz. wäßr. Lösung von Cholin $(CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ (WURTZ, *A. Spl.* **6**, 200). Aus Betain beim Erhitzen (STANĚK, *C.* **1903** II, 24), beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd (SCHEIBLER, *B.* **3**, 155), sowie bei der ammoniakalischen Gärung (EFFRONT, *C. r.* **148**, 239). Beim Erhitzen von Carnitin $\begin{matrix}(CH_3)_3N-CH_2-CH_2\\ \mid \\ O-CO-CH\cdot OH\end{matrix}$ (Syst. No. 376) mit Bariumhydroxyd auf 150° (KRIMBERG, *H.* **49**, 91; KUTSCHER, *H.* **49**, 47). Beim Kochen von salzsaurem Neuridin $C_{15}H_{14}N_2$ (Syst. No. 4807) mit Natronlauge (BRIEGER, *B.* **16**, 1189; Über Ptomaine [Berlin 1885], S. 23). — Bei der Einw. von Streptokokken auf Fibrin (EMMERLING, *B.* **30**, 1863). Bei der Einw. von Bacillus fluorescens liquefaciens auf Gelatine, neben anderen Produkten (EM., REISER, *B.* **35**, 701). Bei der fauligen Zersetzung von Cholin (BRIEGER, Über Ptomaine [Berlin 1885], S. 59). Bei der Fäulnis von Hefe (A. MÜLLER, *J. pr.* [1] **70**, 67; *J.* **1857**, 402; HESSE, *J. pr.* [1] **71**, 481; *J.* **1857**, 403; vgl. BRIEGER, Über Ptomaine [Berlin 1885], S. 55), von Weizenmehl (SULLIVAN, *J.* **1858**, 231), von Käse (BRIEGER, Über Ptomaine [Berlin 1885], S. 51) und von Fischen (BOCKLISCH, in L. BRIEGER, Untersuchungen über Ptomaine, 3. Teil [Berlin 1886], S. 62). Bei der Destillation von Wein mit Natronlauge (LUDWIG, *J. pr.* [1] **103**, 46). Bei der trocknen Destillation der Knochen; findet sich daher im Tieröle (ANDERSON, *A.* **80**, 51). Bei der trocknen Destillation von Rübenmelasse (VINCENT, *Bl.* [2] **27**, 150; vgl. DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [5] **23**, 316).

Darst. (s. auch den folgenden Absatz). Man erhitzt 50 g Ammoniumchlorid mit 440 g 40%iger Formaldehydlösung im Autoklaven auf 110°; nach einiger Zeit tritt eine sehr heftige Reaktion ein, während deren der Druck von 4—5 auf 35—40 Atm. steigt. Sobald er konstant geworden ist, läßt man erkalten, bläst die Kohlensäure ab, dampft das Reaktionsprodukt mit Salzsäure ein (Ausbeute 70—80 g Hydrochlorid) und gewinnt aus dem Rückstand durch Mischen mit gepulvertem Natriumhydroxyd und gelindes Erwärmen das freie Trimethylamin (KOEPPEN, *B.* **38**, 883; vgl. ESCHWEILER, *B.* **38**, 880). Man erhitzt 150 g trocknes Tetramethylammoniumhydroxyd in einem geräumigen Kolben in einem Luftbade unter Durchleiten von Wasserstoff und trennt durch vorgelegte Kühler vom abgespaltenen Methylalkohol (SCHMIDT, *A.* **267**, 267).

Darstellung der Methylamine in größerem Maßstab; Verfahren zur Trennung von Monomethylamin, Dimethylamin, Trimethylamin und Tetramethylammoniumhydroxyd voneinander und von Ammoniak. Die Methylamine werden im großen aus Methylhalogeniden und Ammoniak hergestellt. Mono-, Di- und Trimethylamin lassen sich von Tetramethylammoniumsalz durch Destillation mit fixem Alkali, durch welches das quartäre Salz nicht zerlegt wird, trennen.

Zur Trennung der Hydrochloride der Methylamine von Salmiak versetzt man das Gemenge der festen Salze mit sehr wenig Wasser und saugt von der Hauptmenge des Salmiaks ab (BANNOW, vgl. MEYER-JACOBSON, Lehrb. d. org. Chem., 2. Aufl., Bd. I, Teil I [Leipzig 1907], S. 370). — Befreiung des Mono-, Di- und Trimethylamins von Ammoniak durch Quecksilberoxyd: FRANÇOIS, *C. r.* **144**, 567. — Die Trennung des Trimethylamins von Ammoniak

gelingt durch Überführung in die Sulfate und Behandlung der Sulfate mit kaltem absolutem Alkohol, der nur das schwefelsaure Trimethylamin aufnimmt (FLECK, *Am. Soc.* **18**, 672).

Das Hydrochlorid des Monomethylamins läßt sich von den Hydrochloriden des Dimethylamins und Trimethylamins durch Digerieren mit Chloroform trennen, in welchem nur das Salz des primären Amins schwer löslich ist (KNUDSEN, *B.* **42**, 4000). — Das Gemenge von Dimethylamin und Trimethylamin behandelt man in salzsaurer Lösung mit einer konz. Lösung von Natriumnitrit. Hierdurch wird das Dimethylamin und ein Teil des Trimethylamins in Dimethylnitrosamin verwandelt, welches mit Wasserdampf abdestilliert und durch Erwärmen mit konz. Salzsäure in Dimethylamin zurückverwandelt werden kann; vom Trimethylamin bleibt der größte Teil bei der Behandlung mit Nitrit unverändert in der salzsauren Lösung zurück und kann daraus durch Destillation mit Alkali rein gewonnen werden (vgl. MEYER-JACOBSON, Lehrb. d. org. Chem., 2. Aufl., Bd. I, Teil 1 [Leipzig 1907], S. 345, 370). — Zur Trennung von Methylamin, Dimethylamin und Trimethylamin bindet man die von Ammoniak möglichst befreiten Basen an Schwefelsäure und kocht die bei 110° getrockneten Sulfate mit Alkohol aus; hierdurch gehen Dimethylaminsalz und Trimethylaminsalz und nur sehr wenig Methylaminsalz in Lösung. Man löst die aus den löslichen Sulfaten in Freiheit gesetzten Basen in absolutem Alkohol, versetzt mit einer passenden Menge Oxalester und destilliert, nachdem man das Gemisch einen Tag lang sich selbst überlassen hat, Alkohol und Trimethylamin ab; das im Rückstand verbleibende Gemenge von Methyloxamidsäureäthylester und Dimethyloxamidsäureäthylester wird in dem 10-fachen Volumen 50° warmen Wassers gelöst, mit Kalkmilch bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt, filtriert und stark eingedampft. Hierbei scheidet sich zuerst das schwer lösliche methyloxamidsaure Calcium ab; man dampft ein, bis dimethyloxamidsaures Calcium auszukrystallisieren beginnt, versetzt mit dem gleichen Volumen Alkohol, filtriert nach eintägigem Stehen vom ausgeschiedenen Salzgemisch ab und extrahiert das beim Eindampfen des Filtrats zurückbleibende dimethyloxamidsaure Calcium mit absolutem Alkohol, in dem es unlöslich ist. Das nunmehr reine Salz wird mit Oxalsäure zerlegt und das Filtrat mit Kalilauge destilliert (DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [5] **23**, 323). — Man leitet die Basen in 40%ige Formaldehydlösung und tropft das erhaltene Produkt auf festes Kaliumhydroxyd; hierbei destilliert das Trimethylamin unverändert ab, während das aus Methylamin gebildete Trimethyltrimethylentriamin $CH_3\cdot N{<}{CH_2\cdot N(CH_3) \atop CH_2\cdot N(CH_3)}{>}CH_2$ (Kp: 166°) und das aus Dimethylamin gebildete Tetramethylmethylendiamin $(CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$ (Kp: 85°) sich in einer auf der Kalilauge schwimmenden Flüssigkeitsschicht befinden. Bei der fraktionierten Destillation der abgehobenen Flüssigkeit erhält man im wesentlichen eine bei 67,5° konstant siedende Fraktion, die aus einem Gemisch von Tetramethylmethylendiamin, Methylalkohol und Wasser besteht, und eine Fraktion vom Siedepunkt 166°, die das Trimethyltrimethylentriamin enthält. Man zerlegt diese Fraktionen durch wiederholtes Kochen mit alkoholischer Salzsäure, wobei der Formaldehyd als Diäthylacetal entweicht und die Basen als salzsaure Salze zurückbleiben (DELÉPINE, *A. ch.* [7] **8**, 444, 454, 458). — Trennung des Trimethylamins von Methylamin und Dimethylamin als Platindoppelsalz: EISENBERG, *B.* **13**, 1669.

Eigenschaften. Trimethylamin ist ein leicht kondensierbares, fischartig riechendes Gas. Das verflüssigte Trimethylamin bleibt bei —75° und 10 mm Druck flüssig (A. W. HOFMANN, *B.* **22**, 703). $Kp_{764,6}$: 3,2—3,8° (Ho.). $D^{-5,2}$: 0,662 (Ho.). Ausdehnungskoeffizient: LEDUC, *C. r.* **148**, 1173. — Wird von Wasser und Alkohol so heftig absorbiert wie Ammoniak (WINKLES, *A.* **93**, 325). Die Mischung von gleichen Teilen Wasser und Base ist noch brennbar (WI.). 1 l der bei 19° gesättigten wäßr. Lösung enthält 409,6 g Trimethylamin und hat die Dichte D^{16}: 0,858 (BERTHELOT, *A. ch.* [5] **23**, 247). Eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Trimethylamin in 11,85 Mol.-Gew. Wasser zeigt D^{20}: 0,944 (BERTHELOT). Wärmetönung beim Lösen von gasförmigem Trimethylamin in Wasser: 12,90 Cal. (BERTHELOT). Verteilung von Trimethylamin zwischen Wasser und Benzol: HERZ, FISCHER, *B.* **38**, 1143. — Kritische Temperatur: 160,5°; kritischer Druck: 41 Atm. (VINCENT, CHAPPUIS, *C. r.* **103**, 380; *J.* **1886**, 202). Bildungswärme von gasförmigem Trimethylamin bei konstantem Druck: 15,870 Cal. (THOMSEN, *Therm. Unt.* **4**, 136); Bildungswärme von flüssigem Trimethylamin: 12,6 Cal. (LEMOULT, *A. ch.* [8] **10**, 418; vgl. auch BERTHELOT, *A. ch.* [5] **23**, 246). Molekulare Verbrennungswärme von gasförmigem Trimethylamin bei konstantem Druck: 582,63 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* **52**, 343; *Therm. Unt.* **4**, 136), 592,0 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [5] **23**, 246), 593,7 Cal. (J. A. MÜLLER, *A. ch.* [8] **20**, 130). Molekulare Verbrennungswärme von flüssigem Trimethylamin bei konstantem Volumen: 579,8 Cal., bei konstantem Druck: 580,8 Cal. (LEMOULT, *A. ch.* [8] **10**, 418). — Dielektrizitätskonstante: SCHLUNDT, *C.* **1902 I**, 3. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **9**, 94. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $7,4 \times 10^{-5}$ (BREDIG, *Ph. Ch.* **13**, 298; vgl. OSTWALD, *J. pr.* [2] **33**, 364). Affinitätskonstante bei verschiedenen Temperaturen: HANTZSCH, SEBALD, *Ph. Ch.* **30**, 298. Wärmetönung bei der Neutralisation durch HCl und CO_2: MÜLLER, *Bl.* [2] **43**, 215. Trimethylamin vermag bei 0° 3 Mol.-Gew. trocknen Chlorwasserstoff zu binden

(KAUFLER, KUNZ, *B.* **42**, 2484). Salzbildung des Trimethylamins mit Enolen und Verwendung als Reagens zur Unterscheidung zwischen Enol- und Keton-Verbindungen: MICHAEL, SMITH, *A.* **363**, 36.

Verhalten. Trimethylamin zerfällt zwischen 800° und 1300° unter Bildung von Cyanwasserstoff und Methan (MÜLLER, *Bl.* [2] **45**, 439; VOERKELIUS, *Ch. Z.* **33**, 1091). Zersetzung des Trimethylamins beim Leiten durch eine dunkelrot glühende Röhre im Wasserstoffstrome: ROMENY, *B.* **11**, 835; DELÉPINE, *A. ch.* [7] **8**, 461. Zersetzung von salzsaurem und bromwasserstoffsaurem Trimethylamin in der Hitze s. S. 47. Einw. der dunklen elektrischen Entladung auf Trimethylamin in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 777. Bei der Elektrolyse der Salze des Trimethylamins unter Verwendung einer Quecksilberkathode ist keine Amalgambildung bemerkbar (CROTOGINO, *Z. El. Ch.* **7**, 648). Durch Einw. von Wasserstoffsuperoxyd auf Trimethylamin entsteht Trimethylaminoxyd $(CH_3)_3NO$ (S. 49) (DUNSTAN, GOULDING, *Soc.* **75**, 1005). Geschwindigkeit der Oxydation mit Permanganat in saurer Lösung: VORLAENDER, BLAU, WALLIS, *A.* **345**, 272; vgl. V., *A.* **345**, 256, 257. Salzsaures Trimethylamin wird durch Chromsäuregemisch nicht zersetzt (OECHSNER DE CONINCK, *C. r.* **128**, 682). Einw. von unterchloriger Säure auf Trimethylamin: HANTZSCH, GRAF, *B.* **38**, 2154; vgl. WILLSTÄTTER, IGLAUER, *B.* **33**, 1636. Bei der Einw. von Brom auf Trimethylamin entsteht je nach den Bedingungen die Verbindung $(CH_3)_3NBr_2$ oder das Perbromid $(CH_3)_3N + HBr + Br$ (NORRIS, *B.* **38**, 3904). Mit Jod entsteht die Verbindung $(CH_3)_3NI_2$ (NORRIS, *Am.* **20**, 51). Über die Fällung verschiedener Metallsalzlösungen durch Trimethylamin vgl. VINCENT, *Bl.* [2] **27**, 194. — Trimethylamin verbindet sich mit Methylchlorid zu Tetramethylammoniumchlorid (VINCENT, CHAPPUIS, *Bl.* [2] **45**, 502); über die analoge Reaktion mit höheren Alkyljodiden vgl. H. u. A. MALBOT, *Bl.* [3] **6**, 709, 711; [3] **7**, 136, 138. Bei der Reaktion zwischen Trimethylamin und den Methylestern organischer Säuren entstehen die Tetramethylammoniumsalze der organischen Säuren, z. B. mit Benzoesäuremethylester Tetramethylammoniumbenzoat (WILLSTÄTTER, KAHN, *B.* **35**, 2759). Trimethylamin verbindet sich mit 1 Mol.-Gew. Methylenjodid in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur zu Jodmethyl-trimethylammoniumjodid; beim Erhitzen mit 0,5 Mol.-Gew. Methylenjodid in Alkohol treten ferner Tetramethylammoniumjodid, Formaldehyd und Dimethylamin als Reaktionsprodukte auf (E. SCHMIDT, LITTERSCHEID, *A.* **337**, 67; vgl. A. W. HOFMANN, *J.* **1859**, 376). Trimethylamin vereinigt sich mit Chloressigsäureester zu salzsaurem Betainester $(CH_3)_3NCl \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (vgl. KOEPPEN, *B.* **38**, 167). Es verbindet sich mit Schwefelkohlenstoff zu der additionellen Verbindung $N(CH_3)_3 + CS_2$ (s. u.) (BLEUNARD, *C. r.* **87**, 1040).

Analytisches. Mikrochemische Reaktionen des Trimethylamins: BOLLAND, *M.* **29**, 971. — Prüfung des Trimethylamins auf Ammoniak und Bestimmung desselben im Trimethylamin: FRANÇOIS, *C. r.* **144**, 567.

Hydrat des Trimethylamins $C_3H_9N + 11H_2O$. Erstarrungspunkt: + 5,34° (PICKERING, *Soc.* **63**, 153).

Additionelle Verbindungen des Trimethylamins mit Halogenen. $C_3H_9N + Br_2 = [(CH_3)_3NBr]Br$. Zur Konstitution vgl.: HANTZSCH, *B.* **38**, 2162; CAIN, *B.* **38**, 2715. *B.* Aus Trimethylamin und Brom in Äther oder Schwefelkohlenstoff (HANTZSCH, GRAF, *B.* **38**, 2157). Rotgelbe Blättchen (aus Eisessig). Schmilzt bei 85—86° zu einer gelbbraunen Flüssigkeit, die sich gegen 170° unter Entw. von HBr zersetzt. Riecht nach Brom. Unlöslich in Äther, Schwefelkohlenstoff, Ligroin, sehr wenig löslich in Benzol, schwer in Wasser, leichter in Chloroform, Eisessig. Zerfällt an feuchter Luft sehr rasch. Wird von Alkohol unter Bildung von HBr und Äthylbromid zersetzt. Bei wiederholtem Eindampfen mit Wasser entsteht Trimethylammoniumbromid (H., G.). — $C_3H_9N + ICl$. *B.* Durch Einw. von Natronlauge auf die Verbindung $C_3H_9N + HCl + ICl$ (S. 47) (PICTET, KRAFFT, *Bl.* [3] **7**, 74; vgl. NORRIS, SMALLEY, *Am.* **20**, 64). Nadeln. F: 77° (P., K.). — $C_3H_9N + I_2$. *B.* Durch Einleiten von Trimethylamin in alkoholische Jodlösung (REMSEN, NORRIS, *Am.* **18**, 92; vgl. N., SMALLEY, *Am.* **20**, 64) oder durch Einw. von Jodjodkaliumlösung auf die wäßr. Lösung der Base (DELÉPINE, *A. ch.* [7] **8**, 452). Gelber Niederschlag. F: 66° (D.). Durch verdünnte Salzsäure wird sofort alles Jod ausgeschieden (R., N.).

Verbindung von Trimethylamin mit Schwefelkohlenstoff $C_4H_9NS_2 = C_3H_9N + CS_2$. *B.* Beim Durchleiten von Trimethylamin durch ein Gemisch aus gleichen Teilen Schwefelkohlenstoff und Alkohol (BLEUNARD, *C. r.* **87**, 1040). — Farblose Nadeln. F: 125°. Löslich in verdünntem Alkohol und Chloroform, kaum löslich in absolutem Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Äther und Benzol, schwer in Wasser. Zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Verbindet sich mit verdünnten Säuren und Salzen. Konzentrierte Säuren bewirken Spaltung in Trimethylamin und CS_2.

Salze des Trimethylamins mit anorganischen Säuren. $C_3H_9N + HCl = (CH_3)_3NHCl$ (**Trimethylammoniumchlorid**). Zerfließliche monokline (WAGNER, *Z. Kr.* **43**, 167; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 169) Krystalle (aus absolutem Alkohol). Sintert und sublimiert von

200° an (WAG.); schmilzt unter Zersetzung (DELÉPINE, *A. ch.* [7] **8**, 451) bei 271—275° (D.; vgl. BROCHET, CAMBIER, *Bl.* [3] **13**, 537), 277—278° (WAG.). Über eine weitere krystallographische Modifikation vgl. WAG. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich in Chloroform; unlöslich in Äther (WAG.). Leitvermögen und Molekulargewicht in flüssigem Schwefeldioxyd: WALDEN, CENTNERSZWER, *Ph. Ch.* **39**, 526, 575. Salzsaures Trimethylamin zerfällt bei 285° in salzsaures Methylamin, Trimethylamin und Methylchlorid; bei 300° tritt freies Ammoniak auf, und bei 325° tritt völlige Zersetzung in Ammoniak und Methylchlorid ein (Darstellung von Methylchlorid) (VINCENT, *C. r.* **84**, 1139; **85**, 667). Wird bei der Temperatur der flüssigen Luft durch Kathodenstrahlen gelblichrosa bis tiefgoldgelb gefärbt (GOLDSTEIN, *B.* **36**, 1979). — $C_3H_9N + HCl + I$. *B.* Aus Trimethylamin in Alkohol durch Jodmonochlorid in Chloroform (NORRIS, SMALLEY, *Am.* **20**, 59). Rotbraune Nadeln. F: 84°. — $C_3H_9N + HCl + ICl$. *B.* Aus Trimethylamin und Jodtrichlorid in Wasser (PICTET, KRAFFT, *Bl.* [3] **7**, 74). Gelbe Tafeln. F: 159° (P., K.). Gibt mit Natriumhydroxyd die Verbindung $C_3H_9N + ICl$ (P., K.), mit Soda die Verbindung $C_3H_9N + I_2$ (NORRIS, KIMBERLY, *Am.* **20**, 64). — $C_3H_9N + HCl + ICl_2$. *B.* Aus Jodtrichlorid und Trimethylamin in alkoholischer Lösung in der Kälte (NORRIS, SMALLEY, *Am.* **20**, 59). Gelber Niederschlag. F: 168°. Durch Wasser werden Chlor und Jod in Freiheit gesetzt. — $C_3H_9N + HBr$. Monoklin prismatische (WAGNER, *Z. Kr.* **43**, 169; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 190) Säulen und Tafeln (aus absolutem Alkohol). Sublimiert von 200° an (W.), schmilzt bei 243—245° (unkorr.) (KAUFLER, KUNZ, *B.* **42**, 2485), 244° (W.). D: 1,594 (W.). Über eine weitere krystallographische Modifikation vgl. W. Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr wenig in Chloroform; unlöslich in Äther (W.). Bromwasserstoffsaures Trimethylamin zerfällt bei 300° in Methylbromid, Trimethylamin, Tetramethylammoniumbromid und Ammoniak (VINCENT, *C. r.* **85**, 669). — $C_3H_9N + HBr + Br$. *B.* Man leitet trocknes Trimethylamin durch eisgekühltes Brom, bis sich der zunächst entstehende Niederschlag des Perbromids wieder gelöst hat, und entfernt das überschüssige Halogen durch Erwärmen oder Evakuieren des Gefäßes (NORRIS, *B.* **38**, 3904). Durch gelindes Erhitzen von Trimethylammoniumbromid mit Brom, bis sich die Masse verflüssigt hat (N.). Beim Erwärmen einer Lösung von Trimethylammoniumbromid mit 1 Mol.-Gew. Brom (REMSEN, NORRIS, *Am.* **18**, 91; vgl. N., *Am.* **20**, 51). Flache orangefarbene Nadeln (aus Eisessig + Äther). F: 117—119° (N., *B.* **38**, 3905). Unlöslich in CCl_4 und Äther, schwer löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig (N., *B.* **38**, 3905). Wird von Wasser in ein schweres rotes Öl verwandelt, das unter Entw. von Brom langsam in Lösung geht (N., *B.* **38**, 3905). Macht aus KI nur 1 At.-Gew. Jod frei (N., *B.* **38**, 3905). — $C_3H_9N + HBr + I$. *B.* Aus Jodbromid in Chloroform und Trimethylamin in Alkohol neben Trimethylammoniumbromid (N., SMALLEY, *Am.* **20**, 60). Kastanienbraune Nadeln. F: 89°. — $C_3H_9N + HI$. Monoklin prismatische (WAGNER, *Z. Kr.* **43**, 170; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 191) Krystalle (aus 90—95%igem Alkohol). Sublimiert von 200° an, sintert von 255° ab, schmilzt bei 263° (W.), gegen 260° (unter Zersetzung) (DELÉPINE, *A. ch.* [7] **8**, 453). D: 1,924 (W.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Chloroform, unlöslich in Äther (W.). Zerfällt von 210° an, lebhaft bei 280° unter Bildung von Methyljodid, Trimethylamin, Tetramethylammoniumjodid und Ammoniak (VINCENT, *C. r.* **85**, 670). — $C_3H_9N + HI + 4I$. *B.* Aus Trimethylammoniumchlorid in Wasser durch Jodjodkaliumlösung (DEL., *A. ch.* [7] **8**, 454; WEISS, SCHMIDT, *A.* **267**, 257). Bläulichgraue Tafeln. F: 65° (DEL.). — Verbindung von Trimethylammoniumjodid mit Jodoform $C_3H_9N + HI + CHI_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Chloroform). F: 200°. Schwer löslich in Chloroform und Alkohol. Wird durch Wasser und Äther in die Komponenten zerlegt (EINHORN, PRETTNER, *A.* **334**, 229). — Trimethylaminsalz der Überchromsäure. *B.* Man läßt 2—3 g reines Trimethylamin in ³/₄ Liter ätherische Überchromsäurelösung einfließen (WIEDE, *B.* **31**, 3141). Schwarzes Krystallpulver. Sehr explosiv. — $2C_3H_9N + 2HCl + MoOCl_3$ s. S. 49. — $2C_3H_9N + H_2W_4O_{13} + H_2O$. Farblose Nadeln und Platten. Leicht löslich in Wasser (EKELEY, *Am. Soc.* **31**, 665). — Uranat: CARSON, NORTON, *Am.* **10**, 220. — $C_3H_9N + HNO_3$. Nadeln und Prismen. F: 153°. Wenig löslich in kaltem absolutem Alkohol (FRANCHIMONT, *R.* **2**, 339). — $6C_3H_9N + 6HVO_3 + 2V_2O_5 + 7H_2O$. Rote Krystalle (BAILEY, *Soc.* **45**, 694).

Salze des Trimethylamins mit organischen Säuren (soweit diese in diesem Handbuch an früherer Stelle als Trimethylamin abgehandelt sind). Saures Formiat $2C_3H_9N + 5CH_2O_2$. Flüssig. Ist im Dampfzustande völlig dissoziiert, siedet aber ohne Veränderung der Zusammensetzung. $Kp_{749,5}$: 178,5—180°; Kp_{16}: 95,5° (ANDRÉ, *C. r.* **126**, 1106). — Saures Acetat $C_3H_9N + 4C_2H_4O_2$. Flüssig. Ist im Dampfzustand völlig dissoziiert, siedet aber ohne Veränderung der Zusammensetzung. Kp_{37}: 80—81°; Kp_{755}: 154° (ANDRÉ, *C. r.* **126**, 1107). — Saures Oxalat $C_3H_9N + C_2H_2O_4$. Rhombische Blättchen (LOSCHMIDT, *J.* **1865**, 375; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 128). — Cyanat $C_3H_9N + CHON$. *B.* Durch Vermischen einer auf —10° abgekühlten ätherischen Lösung von Cyansäure mit Trimethylamin (MICHAEL, HIBBERT, *A.* **364**, 137, 139). Weiß, relativ beständig. Hält sich bei Zimmertemperatur mehrere Tage. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther und Tetrachlorkohlenstoff. Dissoziiert beim Erhitzen in Trimethylamin

und Cyansäure, die sofort Cyamelid liefert. — Verbindung $C_3H_9N + CS_2$ s. S. 46. — Pikrat s. Syst. No. 523. — Pikrolonat s. Syst. No. 3561.

Additionelle Verbindungen aus Trimethylamin (bezw. seinen Salzen) und anorganischen Salzen usw. $4C_3H_9N + Cu(CN)_2 + 2CuCN = [Cu^{II}(C_3H_9N)_4][Cu(CN)_2]_2$? *B.* Man versetzt eine 10%ige Kupfersulfatlösung mit so viel Kaliumcyanidlösung, daß der anfangs entstehende Niederschlag gerade wieder gelöst ist, und darauf mit Trimethylamin (LITTERSCHEID, *Ar.* **242**, 42). Blaßgrünlichblaues amorphes Pulver. — $C_3H_9N + HCl + CuCl_2 + 2H_2O$. Smaragdgrüne, monoklin prismatische (TOPSÖE, *J.* **1883**, 618; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 375) Krystalle. Leicht löslich. — $C_3H_9N + HCN + AgCN$. *B.* Aus trocknem Trimethylammoniumchlorid in absolutem Methylalkohol durch Schütteln mit überschüssigem Silbercyanid bei -10^0 (MICHAEL, HIBBERT, *A.* **364**, 74). Weiße Krystalle. Leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich bei Zimmertemperatur bald unter Bildung von Silbercyanid. — $C_3H_9N + HCl + AuCl_3$. Gelbe, monoklin prismatische (HJORTDAHL, *Z. Kr.* **6**, 466; TOPSÖE, *Z. Kr.* **8**, 255; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 447) Krystalle. Die Schmelz- resp. Zersetzungstemperaturen verschiedener Präparate zeigen große Differenzen (KRIMBERG, *H.* **49**, 94) und scheinen vom Erhitzen abzuhängen (WILLSTÄTTER, *B.* **35**, 613 Anm.); folgende Temperaturen werden angegeben: 220° (ZAY, *G.* **13**, 420), 235—238° und 284—292° (KR.), 237—238° (W., *B.* **35**, 613 Anm.), gegen 250° (W., *B.* **28**, 3288), 253° (HESSE, *J. pr.* [1] **71**, 480; KNORR, *B.* **22**, 184). Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser in der Wärme, schwer in der Kälte (W., *B.* **28**, 3288, vgl. Z.); unlöslich in Äther (Z.).

$C_3H_9N + MgHPO_4 + 4H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Ist noch unbeständiger als das entsprechende Methylaminsalz (PORCHER, BRISAC, *Bl.* [3] **29**, 587). — $C_3H_9N + MgHAsO_4 + 6H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Ist noch unbeständiger als das entsprechende Phosphat (BRISAC, *Bl.* [3] **29**, 592). — $2C_3H_9N + 2HI + CdI_2$. Prismen (RAGLAND, *Am.* **22**, 430). — $3C_3H_9N + 3HCl + 2CdCl_2$. Schief abgeschnittene Prismen (R., *Am.* **22**, 428). — $3C_3H_9N + 3HBr + 2CdBr_2$. Prismen (R., *Am.* **22**, 429). — $C_3H_9N + HCl + CdCl_2$. Rhombisch bipyramidale (HJORTDAHL, *J.* **1882**, 475; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 366) Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in warmem (RAGLAND, *Am.* **22**, 428). — $C_3H_9N + HBr + CdBr_2$. Hexagonale Prismen (HJORTDAHL, *Z. Kr.* **6**, 467; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 367; RAGLAND, *Am.* **22**, 429). — $C_3H_9N + HI + CdI_2$. Würfelförmige Krystalle (R., *Am.* **22**, 430). — $2C_3H_9N + 2HCl + HgCl_2$. Monoklin prismatische (TOPSÖE, *J.* **1883**, 618; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 347) Krystalle. An feuchter Luft zerfließlich. — $C_3H_9N + HCl + HgCl_2$. Monoklin prismatische (pseudohexagonale) Krystalle (TOPSÖE, *Z. Kr.* **8**, 257; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 370). — $2C_3H_9N + 3HgCl_2$. Weiße Krystalle (aus Alkohol) (HOFMANN, MARBURG, *A.* **305**, 203). — $C_3H_9N + HCl + 2HgCl_2$ (vgl. auch STRÖMHOLM, *J. pr.* [2] **66**, 468). Triklin pinakoidale (TOPSÖE, *Z. Kr.* **8**, 258; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 387) Krystalle. F: 112° (MÖRNER, *H.* **22**, 520). — $C_3H_9N + HCl + 6HgCl_2 + H_2O$. Zur Zusammensetzung vgl. STRÖMHOLM, *J. pr.* [2] **66**, 466. Trigonale (TOPSÖE, *Z. Kr.* **8**, 259; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 394) Krystalle. Verliert das Wasser im Exsiccator; das wasserfreie Salz spaltet bei der Behandlung mit Äther $4HgCl_2$ ab (STRÖMH., *J. pr.* [2] **66**, 468).

$[(CH_3)_3NH]Al(SO_4)_2 + 12H_2O$. Krystalle vom Aussehen des Kalialauns. F: 100°. Leicht löslich in Wasser (RECKENSCHUSS, *A.* **83**, 343).

$C_3H_9N + HCl + SnCl_2$. Dreieckige, schwer lösliche Platten (COOK, *Am.* **22**, 439). — $2C_3H_9N + 2HCl + SnCl_4$. Leicht lösliche Würfel oder Oktaeder (HJORTDAHL, *Z. Kr.* **6**, 466). D: 1,654 (RIES, *Z. Kr.* **36**, 343). — $2C_3H_9N + 2HBr + SnBr_4$. Gelbe Krystalle (C., *Am.* **22**, 444).

$5C_3H_9N + 5HI + 3BiI_3$ (KRAUT, WULFSBERG, *A.* **210**, 316). — $3C_3H_9N + 2BiI_3 + 3HI$. Karminrote sechsseitige Säulen (KRAUT, BUSSE, *A.* **210**, 316).

$3C_3H_9N + 3HBr + SeBr_4 + 2Br$. *B.* Bei langsamer Krystallisation einer Lösung, die auf 1 Mol.-Gew. Selentetrabromid überschüssiges Trimethylammoniumbromid (5 Mol.-Gew.) und Brom enthält (NORRIS, *Am.* **20**, 501). Rote Krystalle. Wasser setzt 2 At.-Gew. Brom in Freiheit. — $2C_3H_9N + 2HBr + SeBr_4$. Rotes krystallinisches Pulver (aus Alkohol) (N., LENHER, *Am. Soc.* **20**, 574). — $2C_3H_9N + 2HBr + SeBr_4 + 2Br$. *B.* Man dampft eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Selentetrabromid und 2 Mol.-Gew. Trimethylammoniumbromid in verdünnter Bromwasserstoffsäure bis zur beginnenden Krystallisation ein und versetzt heiß mit Brom (N., *Am.* **20**, 501). Dunkelrote bis grauschwarze Nadeln. Gibt an Wasser 2 At.-Gew. Brom ab. — $2C_3H_9N + 2HCl + SeO_2 + SeOCl_2 + H_2O$. *B.* Man krystallisiert die Verbindung $C_3H_9N + HCl + SeOCl_2$ (oder 2 Mol.-Gew. Selentetrachlorid und 1 Mol.-Gew. Trimethylammoniumchlorid) aus einem Gemisch gleicher Teile Alkohol und Äther (N., *Am.* **20**, 496). Platten. — $C_3H_9N + HCl + SeOCl_2$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Selentetrachlorid und 1 Mol.-Gew. Trimethylammoniumchlorid in starker Salzsäure (N., *Am.* **20**, 495). Hygroskopische Platten (aus Alkohol-Äther in Gegenwart von konz. Salzsäure). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Liefert beim Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther ohne Zusatz von Salzsäure die Verbindung $2C_3H_9N + 2HCl + SeO_2 + SeOCl_2 + H_2O$. — $2C_3H_9N + 2HBr + SeBr_4 + SeOBr_2$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Selentetra-

bromid und 1 Mol.-Gew. Trimethylammoniumbromid in verdünnter Bromwasserstoffsäure (N., *Am.* **20**, 498). Rote Nadeln. Kann aus Wasser, Alkohol und aus verdünnter Bromwasserstoffsäure umkrystallisiert werden. — $2 C_3H_9N + 2 HBr + TeBr_4$. Rote Krystalle (LENHER, *Am. Soc.* **22**, 139). — $[(CH_3)_3NH][Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$. *B.* Aus „REINECKES Salz" $NH_4[Cr(NH_3)_2(SCN)_4] + H_2O$ (Bd. III, S. 159) und Trimethylammoniumchlorid in Wasser (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] **45**, 358). Hellrote Krystalle. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und kaltem 96%igem Alkohol, nicht sehr leicht löslich in heißem Alkohol. — $2 C_3H_9N + 2 HCl + MoOCl_3$. Grüne Krystalle (NORDENSKJÖLD, *B.* **34**, 1574).

$2 C_3H_9N + H_4Fe(CN)_6 + 2 H_2O$. Hellgrüne oktaederähnliche Krystalle (aus heißem Wasser). Löslich in kaltem Wasser, reichlicher beim Erwärmen, ziemlich schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther. Die wäßr. Lösung reagiert sauer. Beginnt bei ca. 140°, sich unter Braunfärbung zu zersetzen (WAGENER, TOLLENS, *B.* **39**, 417). — $2 C_3H_9N + H_3Fe(CN)_6 + 2 H_2O$. Gelbe Krystalle. Beginnt bei ca. 175°, sich unter Braunfärbung zu zersetzen. Ziemlich leicht löslich in Wasser mit saurer Reaktion, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther (W., T.). — $2 C_3H_9N + H_3Co(CN)_6 + 2 H_2O$. Krystalle. Zersetzt sich bei ca. 170° unter Grünfärbung. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther (W., T.).

$2 C_3H_9N + 2 HCl + RuCl_4$. Dunkelgrüne, fast schwarze Nadeln (GUTBIER, ZWICKER, *B.* **40**, 693). — $2 C_3H_9N + 2 HBr + RuBr_4$. Blauschwarze Nadeln (GU., ZW.). — $3 C_3H_9N + 3 HCl + RhCl_3 + 4^1/_2 H_2O$. Granatrote Prismen. Leicht löslich in Wasser (VINCENT, *J. pr.* [2] **33**, 208).

$2 C_3H_9N + 2 HCl + IrCl_4$. Rote rhombische (LENK, *Ph. Ch.* **69**, 309) Tafeln (aus 10%iger Salzsäure) (GUTBIER, LINDNER, *Ph. Ch.* **69**, 309; G., RIESS, *B.* **42**, 4772; vgl. VINCENT, *Bl.* [2] **43**, 154). Löslich in Wasser, sehr wenig löslich in siedendem absolutem Alkohol (G., L.). — $2 C_3H_9N + 2 HBr + IrBr_4$. Dunkelblaue Nadeln und Spieße (aus verdünnter Bromwasserstoffsäure in Gegenwart von Bromdämpfen). Löslich in Wasser und verdünnter Bromwasserstoffsäure. Empfindlich gegen Belichtung (G., R., *B.* **42**, 4775). — $C_3H_9N + HI + PtI_2 + CO$. Orangegelbe Tafeln. F: 95°. Leicht löslich in Wasser unter Zersetzung (MYLIUS, FÖRSTER, *B.* **24**, 2435). — $2 C_3H_9N + 2 HCl + PtCl_4$. Orangefarbene reguläre Krystalle (LÜDECKE, *J.* **1880**, 512; TOPSÖE, *J.* **1883**, 618), Kubooktaeder (RIES, *Z. Kr.* **36**, 346). Zersetzt sich bei 240—245° (KNORR, *B.* **22**, 184), 242—243° (WILLSTÄTTER, *B.* **28**, 3287; *B.* **35**, 613 Anm.). D: 2,015 (RIES). 100 ccm kochenden absoluten Alkohols lösen 0,254 g bis 0,322 g Salz (EISENBERG, *B.* **13**, 1669; vgl. auch *A.* **205**, 139). — $2 C_3H_9N + 2 HBr + PtBr_4$. Dunkelrote reguläre (LENK, *B.* **42**, 4245; vgl. TOPSÖE, *Z. Kr.* **8**, 254) Krystalle. Färbt sich wenig oberhalb 200° dunkler, schmilzt bei 253—254° unter Zersetzung (GUTBIER, BAURIEDEL, *B.* **42**, 4247). — $[(CH_3)_3NH]_2[Pt(SCN)_6]$. Rote Prismen. Schmilzt gegen 175° unter Zersetzung (GUARESCHI, *C.* **1891** II, 620).

Trimethylaminoxyd (Trimethyloxamin) $C_3H_9ON = (CH_3)_3NO$. *V.* In den Muskeln des Dornhais (SUWA, *C.* **1909** II, 460, 997). — *B.* Das Hydrojodid entsteht neben anderen Produkten bei der Einw. von Methyljodid auf Hydroxylamin in Methylalkohol (DUNSTAN, GOULDING, *P. Ch. S.* Nr. 140; *Soc.* **75**, 792). Die freie Base entsteht durch Einw. von frisch gefälltem Silberoxyd auf die wäßr. Lösung dieses Hydrojodides (HANTZSCH, HILLAND, *B.* **31**, 2063) oder aus dem entsprechenden Sulfat durch Barytwasser (D., G.). Trimethylaminoxyd entsteht ferner durch Einw. von Wasserstoffsuperoxyd auf Trimethylamin (D., G., *Soc.* **75**, 1005). — *Darst.* Man versetzt eine wäßr. Lösung von 3 g Trimethylamin mit 60 ccm 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung, läßt 24 Stunden stehen, dampft im Vakuum auf 20 ccm ein, säuert mit verdünnter Salzsäure an und behandelt das beim Einengen auskrystallisierende Hydrochlorid mit der berechneten Menge Silberoxyd (D., G., *Soc.* **75**, 1005). — Beim Eindampfen der wäßr. Lösung der Base krystallisiert ein Hydrat $C_3H_9ON + 2H_2O$ (D., G., *Soc.* **75**, 795, 1006); dieses bildet zerfließliche Nadeln; F: 96° (D., G., *Soc.* **75**, 795); löslich in Wasser und Methylalkohol, weniger löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (D., G.). Das Hydrat verliert bei 110° Wasser, wird bei 180° unter Bildung von Formaldehyd und Trimethylamin völlig zersetzt (D., G.). Die wäßr. Lösung der Base reagiert stark alkalisch (D., G., *Soc.* **75**, 795; HA., HI., *B.* **31**, 2064). Sie reduziert FEHLINGsche Lösung nicht, wohl aber Silbernitratlösung beim Erwärmen (D., G., *Soc.* **75**, 795). Durch Reduktion mit Zinkstaub in alkalischer (HA., HI.) oder saurer (D., G., *Soc.* **75**, 796) Lösung entsteht Trimethylamin. Macht aus Kaliumjodid in neutraler oder saurer Lösung kein Jod frei (D., G., *Soc.* **75**, 795). Wird beim Kochen mit Kalilauge nur langsam zersetzt (D., G., *Soc.* **75**, 796). Beim Erhitzen mit 33%iger Schwefelsäure im geschlossenen Rohr auf 110° erfolgt Spaltung in Dimethylamin und Formaldehyd (D., G., *Soc.* **75**, 796). Einw. von Methyljodid s. bei Methoxytrimethylammoniumhydroxyd, S. 50.

Salze. Zur Konstitution der Salze des Trimethylaminoxyds vgl.: HANTZSCH, GRAF, *B.* **38**, 2155; CAIN, *B.* **38**, 2716. — $C_3H_9ON + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 205—210° unter Zersetzung (DUNSTAN, GOULDING, *Soc.* **75**, 794). Schmilzt bei 218° und zersetzt sich bei etwas höherer Temperatur (HANTZSCH, HILLAND, *B.* **31**, 2062). Gut haltbar

(HA., HI.). Leicht löslich in Wasser und heißem Methylalkohol (D., G.). — $C_3H_9ON + HI$. Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei ca. 127° (D., G.), 130° (HA., HI.) unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (HA., HI.). — Sulfat. Zerfließliche Krystalle. Schmilzt bei 155—156° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (D., G.). — Pikrat s. Syst. No. 523. — $C_3H_9ON + HCl + AuCl_3$. Gelbe Oktaeder. F: ca. 200°. Leicht löslich in heißem Wasser (D., G.). — $C_3H_9ON + HgCl_2$ (D., G.). — $2C_3H_9ON + 2HCl + PtCl_4$. Rhomboeder. Schmilzt bei 228—229° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser und Methylalkohol, weniger in Alkohol (D., G.). — $2C_3H_9ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Rhomboederähnliche Krystalle. Schmilzt bei 215—216° unter Zersetzung (HA., HI.).

Methoxytrimethylammoniumhydroxyd $C_4H_{13}O_2N = (CH_3)_3N(O\cdot CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht durch Einw. von Methyljodid auf Trimethylaminoxyd (S. 49) in kalter alkoholischer Lösung (DUNSTAN, GOULDING, *Soc.* **75**, 797). Eine wäßr. Lösung der freien Base entsteht aus dem Jodid durch Behandlung mit Silbersulfat und Zerlegung des entstandenen Sulfats mit Barytwasser (D., G.). — Stark alkalisch reagierende Base. — Beim Erhitzen des Jodids in wäßr. Lösung auf 150° entstehen Formaldehyd und Trimethylamin. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure entstehen Methyljodid, Dimethylamin und Formaldehyd. Bei der Reduktion des Jodids mit Zinkstaub in wäßr. Lösung entstehen Methylalkohol und Trimethylamin. Gibt beim Erwärmen mit Alkali Methylalkohol und Trimethylaminoxyd. — Salzsaures Salz. Hygroskopische Nadeln. — $C_4H_{12}ONI$. Weiße Platten. Löslich in Wasser und warmem Methylalkohol, fast unlöslich in Äther und kaltem Alkohol. — $C_4H_{12}ONCl + AuCl_3$. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $2C_4H_{12}ONCl + PtCl_4$. Orangerote Nadeln.

Tetramethylammoniumhydroxyd $C_4H_{13}ON = (CH_3)_4N\cdot OH$. *B.* u. *Darst.* Die Salze dieser Base entstehen bei folgenden Reaktionen: Beim Erhitzen von Salmiak mit überschüssigem Methylalkohol auf 285° neben salzsaurem Trimethylamin (WEITH, *B.* **8**, 460). Als Hauptprodukt bei der Einw. von wäßr. oder alkoholischem Ammoniak auf Methyljodid (A. W. HOFMANN, *A.* **79**, 16). Durch Sättigen eines Gemisches aus 10 Volumen Methylnitrat und 1 Volum Methylalkohol mit Ammoniak (DUVILLIER, MALBOT, *A. ch.* [6] **10**, 285). Aus 1 Mol.-Gew. Methylnitrat und 1 Mol.-Gew. konz. wäßr. Ammoniak im geschlossenen Rohr bei längerem Stehen oder beim Erhitzen (D., M., *A. ch.* [6] **10**, 287). Durch Einw. von Methylnitrat, Methylbromid oder Methyljodid auf eine Lösung von Methylamin (oder Dimethylamin) in Methylalkohol bei 100° (DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [5] **23**, 327). Aus Trimethylamin und Methylchlorid (VINCENT, CHAPPUIS, *Bl.* [2] **45**, 502) oder Methylbromid (SCHMIDT, *A.* **267**, 265). Beim Erhitzen von Trimethylazoniumjodid $(CH_3)_3N(NH_2)I$ in methylalkoholischer Lösung mit Methyljodid im geschlossenen Rohr auf 125—130° (HARRIES, HAGA, *B.* **31**, 59). Durch Erhitzen von Trimethylacetonylammoniumbromid $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3Br$ auf 195—200° (BRENDLER, TAFEL, *B.* **31**, 2684). — Die freie Base (im wasserfreien Zustand nicht analysiert) entsteht aus dem Bromid durch Behandlung der warmen wäßr. Lösung mit feuchtem Silberoxyd (SCHMIDT, *A.* **267**, 267) und Eindunsten des Filtrats im Vakuum über Schwefelsäure (A. W. HOFMANN, *A.* **79**, 18; vgl. *A.* **78**, 263, 266). Setzt man das Chlorid in methylalkoholischer Lösung mit der berechneten Menge methylalkoholischer Kalilauge um, filtriert vom ausgeschiedenen Kaliumchlorid ab und engt unter Zusatz von Wasser im Vakuum bei 35° ein, so krystallisiert das Pentahydrat der Base aus (WALKER, JOHNSTON, *Soc.* **87**, 957).

Das Pentahydrat des Tetramethylammoniumhydroxyds $C_4H_{13}ON + 5H_2O$ bildet sehr hygroskopische Nadeln, die begierig CO_2 absorbieren (WALKER, JOHNSTON, *Soc.* **87**, 958). F: 62—63° (WA., JO.). 100 Tle. Wasser lösen bei 0° 151 Tle., bei 15° 220 Tle., bei 63° unbegrenzte Mengen (WA., JO.). Erwärmt man das Pentahydrat auf 40—60°, so geht es in das krystallinische Trihydrat, $C_4H_{13}ON + 3H_2O$, vom Schmelzpunkt 59—60° über (WA., JO.). Erwärmt man das Pentahydrat mehrere Tage auf 35° unter 18 mm Druck, so erhält man ein festes Monohydrat $C_4H_{13}ON + H_2O$, das sich bei 130—135° unter Bildung von Trimethylamin zersetzt, ohne zu schmelzen (WA., JO.).

Tetramethylammoniumhydroxyd ist eine Base von der Stärke der fixen Alkalien und in wäßr. Lösung nahezu völlig dissoziiert (BREDIG, *Ph. Ch.* **13**, 300). Elektrische Leitfähigkeit der freien Base in wäßr. Lösung: BREDIG. Leitvermögen und Molekulargewicht der Salze in flüssigem Schwefeldioxyd: WALDEN, CENTNERSZWER, *Ph. Ch.* **39**, 526, 546; 575; WALDEN, *B.* **32**, 2865. Elektrocapillare Funktion der freien Base und des Sulfats: GOUY, *A. ch.* [8] **9**, 80. — Tetramethylammoniumhydroxyd zerfällt bei der Destillation in Methylalkohol und Trimethylamin (A. W. HOFM., *B.* **14**, 494; vgl. *A.* **79**, 19; vgl. auch WALK., JO., *Soc.* **87**, 957). Analog verhalten sich die Salze beim Erwärmen (LAWSON, COLLIE, *Soc.* **53**, 634). Bei der Elektrolyse der Lösung von Tetramethylammoniumhydroxyd in flüssigem Ammoniak entstehen an der Kathode blaue Schlieren (von Tetramethylammonium?) (PALMAER, *Z. El. Ch.* **8**, 729). Bei der Elektrolyse der Salze unter Verwendung einer Queck-

silberkathode ist keine Amalgambildung bemerkbar (CROTOGINO, *Z. El. Ch.* **7**, 648). Erhitzt man Tetramethylammoniumjodid mit Rhodankalium auf ca. 210°, so entstehen Methylsenföl, Trimethylamin und spurenweise Methylrhodanid (E. VON MEYER, *C.* **1909** II, 1801).

Salze des Tetramethylammoniumhydroxyds mit anorganischen Säuren. $C_4H_{12}N \cdot F + H_2O$. Strahlig-krystallinisch. Wird bei langem Erhitzen im Vakuum auf 160° wasserfrei. Zerfällt beim Erhitzen im Vakuum auf 180° in Methylfluorid und Trimethylamin (LAWSON, COLLIE, *Soc.* **53**, 627). — $C_4H_{12}N \cdot Cl$. Ditetragonal bipyramidale (WAGNER, *Z. Kr.* **43**, 179; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 193) Würfel. D: 1,169 (WAG.). Über eine weitere Krystallmodifikation vgl. WAG. Zerfließlich (LAWSON, COLLIE). Löslich in Alkohol, fast unlöslich in Chloroform (WAG.). Löslichkeit in Acetonitril: WALDEN, *Ph. Ch.* **55**, 712. Leitfähigkeit in flüssigem Schwefeldioxyd: WAL., CENTNERSZWER, *Ph. Ch.* **39**, 526. Leitfähigkeit in flüssigem Bromwasserstoff und in flüssigem Schwefelwasserstoff: STEELE, MC INTOSH, ARCHIBALD, *Ph. Ch.* **55**, 157. Tetramethylammoniumchlorid wird bei der Temperatur flüssiger Luft durch Kathodenstrahlen citrongelb bis schwefelgelbgrün gefärbt (GOLDSTEIN, *B.* **36**, 1979). Zerfällt oberhalb 360° in Trimethylamin und Methylchlorid (LAWSON, COLLIE, *Soc.* **53**, 626); die Zersetzung beginnt schon bei 230° (WAG., *Z. Kr.* **43**, 179). — $C_4H_{12}N \cdot Cl + HCl$. *B.* Beim Überleiten von Chlorwasserstoff über trocknes Tetramethylammoniumchlorid (KAUFLER, KUNZ, *B.* **42**, 389). Weiße Krystallmasse. — $C_4H_{12}N \cdot Cl + ICl$. *B.* Beim Erwärmen von Tetramethylammoniumjodid im Chlorstrom (DOBBIN, MASSON, *Soc.* **49**, 849). Bei der Einw. von Jodmonochlorid auf trocknes Tetramethylammoniumbromid (D., M.). Aus Tetramethylammoniumchlorid, Kaliumjodat und konz. Salzsäure (ZINCKE, LAWSON, *A.* **240**, 124 Anm.). Beim Umkrystallisieren der Verbindung $C_4H_{12}N \cdot Cl + ICl_2$ aus Wasser (WELTZIEN, *A.* **99**, 11). Aus Tetramethylammoniumchlorid und $HICl_2$ in Wasser (WERNER, *Soc.* **89**, 1638). Gelbe federartige Krystalle (aus Alkohol). Beständig. Schmilzt unter Zersetzung bei 216—220° (D., M.), 207° (WER.), 226—230° (Z., L.). Kann aus Alkohol, Eisessig oder verdünnter Salzsäure umkrystallisiert werden (Z., L.). Gibt mit wäßr. Ammoniak Jodstickstoff (Z., L.; vgl. D., M.). — $C_4H_{12}N \cdot Cl + ICl_2$. *B.* Man leitet in eine Lösung von Tetramethylammoniumjodid Chlor bis zum Verschwinden des anfangs ausgeschiedenen Tetramethylammoniumpentajodids ein und dampft auf dem Wasserbade ab, wobei sich Chlor entwickelt (WEL., *A.* **99**, 7). Gelber Niederschlag. Riecht nach Jodtrichlorid. Liefert beim Umkrystallisieren aus Wasser die Verbindung $C_4H_{12}NCl + ICl$. — $C_4H_{12}N \cdot Cl + ICl_3$ (?) *B.* Aus dem jodsauren Salz und verd. HCl auf dem Wasserbade (WEL., *A.* **99**, 5). Gelber, zersetzlicher Niederschlag. Riecht nach Jodtrichlorid. — $C_4H_{12}N \cdot Br$ (DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [5] **23**, 332). Ditetragonal bipyramidale (WAGNER, *Z. Kr.* **43**, 180; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 193) Krystalle. Zerfließlich (LAWSON, COLLIE, *Soc.* **53**, 625). Gibt nach LAWSON, COLLIE beim Erhitzen im Vakuum auf 300° kein Gas ab, während es oberhalb 360° sublimiert. Beginnt nach WAGNER bei 230°, sich zu zersetzen. D: 1,56 (WAG.). Leicht löslich in Wasser (WAG.). 100 ccm Wasser lösen bei 15° 55,26 g (L., C.). Schwer löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Chloroform und Äther (WAG.). Löslichkeit in Acetonitril: WALDEN, *Ph. Ch.* **55**, 712. Leitfähigkeit in flüssigem Schwefeldioxyd: WAL., CENTNERSZWER, *Ph. Ch.* **39**, 526; DUTOIT, GYR, *C.* **1909** II, 956. Leitfähigkeit in flüssigem Bromwasserstoff: STEELE, MC INT., ARCH., *Ph. Ch.* **55**, 157. Tetramethylammoniumbromid wird bei der Temperatur der flüssigen Luft durch Kathodenstrahlen rosa bis zimtbraun gefärbt (GOLDSTEIN, *B.* **36**, 1979). — $C_4H_{12}N \cdot Br + HBr$ (KAUFLER, KUNZ, *B.* **42**, 2485). — $C_4H_{12}N \cdot Br + 2Br$ (?). Absorptionsspektrum: TINKLER, *Soc.* **93**, 1614. — $C_4H_{12}N \cdot I$. Ditetragonal bipyramidale (SLAVÍK, *Z. Kr.* **36**, 273; WAGNER, *Z. Kr.* **43**, 180; SCHABUS, *A.* **99**, 20; LEHMANN, *Z. Kr.* **10**, 338; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 193) Prismen. Ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 50). Beginnt bei 230° sich zu zersetzen (WAG.). D: 1,829 (OWENS, zitiert nach 3. Aufl. dieses Handbuches), 1,841 (SCHRÖDER, *B.* **12**, 562), 1,835 (WAG.). Schwer löslich in kaltem Wasser (A. W. HOFMANN, *A.* **79**, 17; WAG.). Wärmetönung beim Lösen im Wasser: WALDEN, *Ph. Ch.* **58**, 492. Sehr wenig löslich in absolutem Alkohol (H.), unlöslich in Äther (H.; WAG.) und Chloroform (WAG.). In alkalischen Flüssigkeiten weniger löslich als in Wasser (H.; WINKLES, *A.* **93**, 328). Löst sich in flüssigem Schwefeldioxyd mit gelber Farbe (WAL., *B.* **32**, 2864). Löslichkeit in flüssigem Schwefelwasserstoff: ANTONY, MAGRI, *G.* **35** I, 221. Löslichkeit in organischen Verbindungen verschiedener Art: WAL., *Ph. Ch.* **55**, 708. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser von 0°: WAL., *B.* **32**, 2866; in flüssigem Schwefeldioxyd: WAL., *B.* **32**, 2865; WAL., CENTNERSZWER, *Ph. Ch.* **39**, 526; DUTOIT, GYR, *C.* **1909** II, 956; in flüssigem Bromwasserstoff: STEELE, MC INTOSH, ARCHIBALD, *Ph. Ch.* **55**, 157; in Aceton: CARRARA, *G.* **27** I, 207. Tetramethylammoniumjodid wird bei der Temperatur der flüssigen Luft durch Kathodenstrahlen graugrün gefärbt (GOLDSTEIN, *B.* **36**, 1979). Schmelzkurve der Gemische von Tetramethylammoniumjodid mit Jod: OLIVARI, *R. A. L.* [5] **17** II, 720. — $C_4H_{12}N \cdot I + 2Br$. *B.* Aus Tetramethylammoniumjodid und trocknem Brom (DOBBIN, MASSON, *Soc.* **49**, 848). Dunkelorangefarbene Krystalle (aus Alkohol). F: 190°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol. Bildet mit 2 Mol.-Gew. Ammoniak ein unbestän-

diges Additionsprodukt. — $C_4H_{12}N\cdot I + 2I$. *B.* Aus Tetramethylammoniumjodid und Jod in Alkohol, neben $C_4H_{12}N\cdot I + 4I$ (WELTZIEN, *A.* **99**, 1; vgl. STRÖMHOLM, *J. pr.* [2] **67**, 348; OLIVARI, *R. A. L.* [5] **17** II, 720). Dunkelviolette rhombische (SCHABUS, *A.* **99**, 2; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 307) Krystalle. F: 116° (GEUTHER, *A.* **240**, 74). Pharmakologische Wirkung: JACOBI, HAGENBERG, *A. Pth.* **48**, 48. — $C_4H_{12}N\cdot I + 4I$. *B.* Aus Jodstickstoff und Methyljodid unter Wasser (SILBERRAD, SMART, *Soc.* **89**, 174; vgl. STAHLSCHMIDT, *Ann. d. Physik* **119**, 421; *J.* **1863**, 403). Aus Tetramethylammoniumjodid in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Jod (WELTZIEN, *A.* **99**, 1; SI., SM.; vgl. auch OLIVARI, *R. A. L.* [5] **17** II, 720). Dunkelgrüngraue, metallglänzende monoklin prismatische (SCHABUS, *A.* **99**, 3; LÜDECKE, *A.* **240**, 92; RAMMELSBERG; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 311) Krystalle. F: 126—127° (SI., SM.), 130° (GEUTHER, *A.* **240**, 68), 191° (STRÖMHOLM, *J. pr.* [2] **67**, 348). Wäßr. Ammoniak wirkt auf das gepulverte Pentajodid oder seine konz. wäßr. alkoh. Lösung ein unter Bildung der dunkelgrünen bis braunschwarzen Verbindung $C_4H_{13}N_2I_5 = C_4H_{12}N\cdot I + 2I + NHI_2$ (?). [Explodiert bei starkem Reiben oder beim Erhitzen, ist unlöslich in Wasser und Alkohol] (STA., *Ann. d. Physik* **119**, 438; *J.* **1863**, 406). — $C_4H_{12}N\cdot I + 8I$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Tetramethylammoniumjodid und 8 At.-Gew. Jod durch Erwärmen mit kalt gesättigter alkoh. Jodlösung (GEUTHER, *A.* **240**, 68; vgl. auch OLIVARI, *R. A. L.* [5] **17** II, 720). Metallisch glänzende, grüne, rhombische (?) (LÜDECKE, *A.* **240**, 85; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 311) Blättchen. F: 108° (STRÖMHOLM, *J. pr.* [2] **67**, 348), 110° (G.). Geht durch Schütteln mit Äther direkt in das Pentajodid $C_4H_{12}N\cdot I + 4I$ über (STR.). — $C_4H_{12}N\cdot I + 2CHI_3$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Alkohol, sehr wenig in Äther und Wasser. Zerfällt beim Kochen mit CS_2 in die Komponenten. Riecht nach Jodoform (STAHLSCHMIDT, *Ann. d. Physik* **119**, 424; *J.* **1863**, 404). — Hydrosulfid. Zerfließlich. Zersetzt sich bei ca. 200° in Trimethylamin und Methylmercaptan (LAWSON, COLLIE, *Soc.* **53**, 634). — $C_4H_{12}N\cdot ClO_4$. Tetragonale Krystalle (aus Wasser) (GOSSNER, SLAVÍK; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 2, 174). D: 1,379 (GO.). — Jodat. Vgl. darüber WELTZIEN, *A.* **99**, 5. — Saures Sulfit. Etwas zerfließliche Krystalle. Schmilzt bei 180° unter Abgabe von Krystallwasser; der Rückstand zersetzt sich oberhalb 300° (L., C., *Soc.* **53**, 634). — $(C_4H_{12}N)_2SO_4$ (bei 160°). Sehr zerfließliche Krystalle. Schmilzt bei 280° unter Zersetzung. Zerfällt bei 290° nach der Gleichung: $[(CH_3)_4N]_2SO_4 = (CH_3)_3N + CH_3\cdot O\cdot SO_2\cdot O\cdot N(CH_3)_4$. (L., C., *Soc.* **53**, 631). — $(C_4H_{12}N)_2CrO_4$. Hellgelbe, rhombisch bipyramidale (HJORTDAHL, *J.* **1882**, 475; *Z. Kr.* **6**, 468; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 2, 350) Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. — $(C_4H_{12}N)_2Cr_2O_7$. Rotgelbe, rhombisch bipyramidale (HJ.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 2, 591) Tafeln. Leicht löslich in Wasser. — Überchromsaures Salz $C_4H_{12}N\cdot CrO_5$. *Darst.* In ca. $^1/_2$ Liter gekühlter ätherischer Überchromsäurelösung werden ca. 10 ccm einer 10%igen wäßr. Lösung von reinem Tetramethylammoniumhydroxyd eingegossen (WIEDE, *B.* **31**, 3140). Dunkelvioletter krystallinischer Niederschlag. Löslich in Wasser. Silbernitrat und Bariumchlorid setzen unter Fällung der betreffenden Oxyde Überchromsäureanhydrid in Freiheit. — $C_4H_{12}N\cdot MnO_4$. Violette tetragonale (GOSSNER; SLAVÍK; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 2, 174) Prismen. D: 1,541 (GO.). — $C_4H_{12}N\cdot NO_3$. Trigonale (v. LANG, *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien* **55** II, 417; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 2, 71, 78) Blätter (aus heißem Alkohol). Äußerst löslich in Wasser; löslich bei 11° in 30,5 Tln. 94%igem Alkohol, leichter in kochendem Alkohol (DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [5] **23**, 330). — Phosphat. Zerfließlich. Zersetzt sich bei hoher Temperatur unter Bildung von Trimethylamin und Methylalkohol (LAWSON, COLLIE, *Soc.* **53**, 634). — Saures Carbonat. Zerfließliche Krystalle. Zersetzt sich oberhalb 180° in Trimethylamin, Methylalkohol und CO_2 (L., C., *Soc.* **53**, 633). — Borat. Vgl. darüber: L. SPIEGEL, T. SPIEGEL, *C.* **1904** II, 1611.

Salze des Tetramethylammoniumhydroxyds mit organischen Säuren. Methylschwefelsaures Salz. $C_4H_{12}N\cdot O\cdot SO_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Tetramethylammoniumsulfat auf 290° (LAWSON, COLLIE, *Soc.* **53**, 631). Zerfließliche Krystalle. — Formiat („Forgenin") $C_4H_{12}N\cdot O\cdot CHO$. Hygroskopische Krystallmasse. Ist in trockner Luft sowie in Lösung haltbar. Zersetzt sich oberhalb 200° (VANZETTI, *C.* **1906** II, 1347). Physiologische Wirkung: V.; PICCININI, *C.* **1907** I, 651. — Cyanid $C_4H_{12}N\cdot CN$. Prismen. Verflüchtigt sich bei längerem Erhitzen (CLAUS, MERCK, *B.* **16**, 2743) auf 225—227°, ohne zu schmelzen (THOMPSON, *B.* **16**, 2339). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform (TH.; CL., M.). Selbst die schwächsten Säuren scheiden Blausäure ab (TH.). — Acetat. Zerfließliche Nadeln. F: ca. 70°. Zersetzt sich bei 190° bis 200° in Trimethylamin und Methylacetat (LAWSON, COLLIE, *Soc.* **53**, 630). — Saures Acetat $C_4H_{12}N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3 + C_2H_4O_2$. *B.* Durch Erhitzen von Trimethylamin mit der molekularen Menge Methylacetat auf 170° (WILLSTÄTTER, KAHN, *B.* **35**, 2760). Schmilzt unscharf bei 90°; zersetzt sich bei ca. 195°. — Oxalat $C_4H_{12}N\cdot O\cdot CO\cdot CO\cdot O\cdot NC_4H_{12}$ (bei 160°). Zerfließlich. Sublimiert und zersetzt sich oberhalb 360°, ohne zu schmelzen (L., C., *Soc.* **53**, 632). — Methylesteroxalsaures Salz $C_7H_{15}O_4N = C_4H_{12}N\cdot O\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Trimethylamin mit Oxalsäuredimethylester auf 115—120° (W., K.). Krystallinisch. Erweicht bei 100°, verflüssigt sich bei 125°, zersetzt sich gegen 140°. — Pikrat s. Syst. No. 523.

Additionelle Verbindungen aus Tetramethylammoniumsalzen und anorganischen Salzen usw. $2 C_4H_{12}N\cdot Cl + CuCl_2$. Etwas zerfließliche, braungelbe, rhombisch bipyramidale (Topsöe, *Z. Kr.* **8**, 259; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 348) Prismen. — $C_4H_{12}N\cdot CN + AgCN$. Etwas zerfließliche Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmilzt bei 211—212° (Thompson, *B.* **16**, 2341), bei 208° (unter Zersetzung) (Claus, Merck, *B.* **16**, 2743). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (Th.). Zerfällt bei der trocknen Destillation unter Bildung von Trimethylamin, Acetonitril, Methylisocyanid und Silbercyanid (Th.). Wird von Säuren unter Bildung von Silbercyanid und Cyanwasserstoff zerlegt. — $C_4H_{12}N\cdot Cl + AuCl_3$. Tetragonale (Topsöe, *Z. Kr.* **8**, 259; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 449) Krystalle. Schwer löslich.

$2 C_4H_{12}N\cdot Br + CdBr_2$. Prismen (Ragland, *Am.* **22**, 432). — $2 C_4H_{12}N\cdot I + CdI_2$. Federförmige Krystalle (R.). — $C_4H_{12}N\cdot Cl + CdCl_2$. Hexagonale (King, *Am.* **22**, 432) Prismen (R.). — $C_4H_{12}N\cdot Br + CdBr_2$. Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser (R.). — $C_4H_{12}N\cdot I + CdI_2$. Krystallinische Körner. Schwer löslich in kaltem Wasser (R.). — $2 C_4H_{12}N\cdot Cl + HgCl_2$. Zerfließliche, rhombisch bipyramidale (Topsöe, *J.* **1883**, 619; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 348) Krystalle. — $C_4H_{12}N\cdot Cl + HgCl_2$ (vgl. auch Strömholm, *J. pr.* [2] **66**, 469). Monoklin prismatische (pseudohexagonale) (T., *Z. Kr.* **8**, 261; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 371) Krystalle. Sehr wenig löslich (T.). — $2 C_4H_{12}N\cdot I + HgI_2 + HgI(OH)$. *B.* Beim Kochen von Tetramethylammoniumjodid mit einer essigsauren Lösung von Quecksilbercyanid (Auld, Hantzsch, *B.* **38**, 2686). Schwachgelbe Krystalle (aus Wasser). F: 246°. Etwas löslich in Wasser. Spaltet leicht HgI_2 ab. — $C_4H_{12}N\cdot I + HgI_2$. *B.* Durch Einw. von Quecksilber auf eine heiße alkoholische Lösung von Tetramethylammoniumtrijodid $C_4H_{12}N\cdot I + 2I$ (Risze, *A.* **107**, 223). Aus schmelzbarem Präcipitat $(NH_3)_2HgCl_2$ und Methyljodid im geschlossenen Rohr im Wasserbade (Zipkin, *C.* **1909** II, 1914). Aus unschmelzbarem weißem Präcipitat, Methyljodid und Methylalkohol auf dem Wasserbade (E. Schmidt, *C.* **1907** II, 1593). Blaßgelbe Krystalle. F: 241—242° (Z., Sch.). Ziemlich löslich in heißem Methylalkohol, schwer in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser (Sch.). Löslich in Kaliumjodidlösung (Sch.). — $C_4H_{12}N\cdot I + Hg(CN)_2$. *B.* Aus Tetramethylammoniumjodid und $Hg(CN)_2$ (Claus, Merk, *B.* **16**, 2738). Farblose Krystalle. Die wäßr. Lösung wird durch Natronlauge und durch Salzsäure nicht gefällt (Cl., M.). Liefert mit verdünnter Salpetersäure HgI_2 (A., H.). — $C_4H_{12}N\cdot CN + Hg(CN)_2$. Säulen. F: 275° (Cl., M., *B.* **16**, 2743). Gibt beim Kochen in wäßr. Lösung mit HgI_2 das Salz $C_4H_{12}N\cdot I + Hg(CN)_2$. — $2 C_4H_{12}N\cdot I + 3 HgI_2$. *B.* Bei der Einw. von Quecksilber auf eine heiße alkoholische Lösung von Tetramethylammoniumpentajodid $C_4H_{12}N\cdot I + 4I$ (Risze). Aus unschmelzbarem weißem Präcipitat, Methyljodid und Methylalkohol bei gewöhnlicher Temperatur (Sch., *C.* **1907** II, 1593). Zitronengelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 187° (Sch.). — $2 C_4H_{12}N\cdot I + 3 HgI_2 + HgI(OH)$. *B.* Beim Kochen von Tetramethylammoniumjodid mit einer essigsauren Lösung von Quecksilbercyanid (A., H., *B.* **38**, 2686). Gelbe Säulen (aus Aceton). F: 187—188°. Unlöslich in Wasser. — $C_4H_{12}N\cdot Cl + 6 HgCl_2$. Zur Zusammensetzung vgl. Str., *J. pr.* [2] **66**, 466, 468. Hexagonal-rhomboedrische (Topsöe, *Z. Kr.* **8**, 261; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 394) Krystalle. Schwer löslich (T.). Geht beim Behandeln mit Äther in das Salz $C_4H_{12}N\cdot Cl + HgCl_2$ über (Str.).

$C_4H_{12}N\cdot Cl + SnCl_2$. Nadeln (Cook, *Am.* **22**, 439). — $2 C_4H_{12}N\cdot Cl + SnCl_4$. Krystalle (aus heißer verdünnter Salzsäure) (C.). — $4 C_4H_{12}N\cdot I + 3 PbI_2$. Seideartige, stark doppelbrechende Prismen. Löslich in siedendem Wasser (Mosnier, *A. ch.* [7] **12**, 385).

$3 C_4H_{12}N\cdot I + 2 BiI_3$. Zinnoberroter, amorpher Niederschlag (Kraut, Haberland, *A.* **210**, 316). — Verbindung $C_{11}H_{34}N_3I_7Bi_2$ s. S. 54.

$2 C_4H_{12}N\cdot Cl + SeO_2$. An der Luft zerfließliche, gelbliche Tafeln. Scheidet am Licht langsam etwas Selen aus; wird durch Wasser zersetzt (Carnevali, *R. A. L.* [5] **17** II, 387). — $2 C_4H_{12}N\cdot Cl + MoOCl_3$. Grüne Krystalle (Nordenskjöld, *B.* **34**, 1574). — $2 C_4H_{12}N\cdot Cl + UO_2Cl_2$. Wenig zerfließliche, grünlichgelbe, quadratische (Sachs, *B.* **37**, 470) Krystalle. 100 g der wäßr. Lösung enthalten bei 29,8° 41,37 g, bei 80,7° 42,25 g Salz. Fluoresciert kräftig (Rimbach, *B.* **37**, 470).

$[C_4H_{12}N]_4[Fe(CN)_6] + 13 H_2O$. *B.* Man neutralisiert eine wäßr. Lösung von Tetramethylammoniumhydroxyd genau mit Ferrocyanwasserstoff und dunstet im Vakuum ein (Barth, *B.* **8**, 1484). Gelbe Tafeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser. Ein krystallisiertes Salz aus den Mutterlaugen enthielt nur 10 H_2O. — $[C_4H_{12}N]_2H_2[Fe(CN)_6] + 2 H_2O$. *B.* Durch Fällen einer stark schwefelsauren Lösung von Tetramethylammoniumjodid mit Kaliumferrocyanid (E. Fischer, *A.* **190**, 186). Aus Tetramethylammoniumchlorid und Ferrocyanwasserstoff in konz. wäßr. Lösung (Wagener, Tollens, *B.* **39**, 418). Hellgrüne Krystalle (aus heißem Wasser) (W., T.). Zersetzt sich bei ca. 175° (W., T.). — $[C_4H_{12}N]_3[Fe(CN)_6] + 3 H_2O$. *B.* Aus Silberferricyanid und einer unzureichenden Menge Tetramethylammoniumjodid in Wasser (Bernheimer, *B.* **12**, 408). Hygroskopische gelbe Blättchen. Ziemlich zersetzlich. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in warmem Alkohol, unlöslich in kaltem Alkohol und Äther. — $[C_4H_{12}N]_2H[Fe(CN)_6] + 2 H_2O$. *B.* Aus Tetramethylammoniumchlorid und Ferricyanwasserstoff in konz. wäßr. Lösung (W., T., *B.* **39**, 417). Orangegelbe Täfelchen

(aus heißem Wasser). Zersetzt sich bei ca. 175°. Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. — $[C_4H_{12}N]_2[Fe(NO)(CN)_5] + \frac{1}{2} H_2O$. *B.* Aus Nitroprussidsilber und der äquivalenten Menge kalt gesättigter Tetramethylammoniumjodidlösung (BERNHEIMER, *J.* **1880**, 396). Rubinrote Prismen. Wird bei 100° wasserfrei. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. — $[C_4H_{12}N][Fe_4(NO)_7S_3]$. *B.* Aus einer konz. Lösung von $Na[Fe_4(NO)_7S_3]$ durch eine Lösung von Tetramethylammoniumchlorid bei 70° (BELLUCCI, CARNEVALI, *R. A. L.* [5] **16** I, 657; *G.* **37** II, 25). Trikline (ZAMBONINI, *R. A. L.* [5] **16** I, 657; *G.* **37** II, 26) Krystalle (aus Aceton). D^{19}: 2,056 (Z.). Unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in warmem Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform. Beständig gegen siedende 50%ige Kalilauge. — $[C_4H_{12}N]_3[Co(CN)_6] + 6\frac{1}{2} H_2O$. Hellgelbe Tafeln (CLAUS, MERCK, *B.* **16**, 2744). — $[C_4H_{12}N]_2H[Co(CN)_6] + 2 H_2O$. Täfelchen (aus Wasser). Beginnt bei ca. 203°, sich unter Violettfärbung zu zersetzen. In Wasser mit saurer Reaktion löslich, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (WAGENER, TOLLENS, *B.* **39**, 417).

$2 C_4H_{12}N \cdot CN + Pt(CN)_2$. Monokline (SLAVÍK, *Z. a. Ch.* **53**, 136) Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. Zerfällt beim Glühen unter Bildung von Platinschwamm. Silbernitrat, fällt quantitativ Silberplatincyanür (MILBAUER, *Z. a. Ch.* **53**, 135). — $2 C_4H_{12}N \cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe reguläre (KLEIN. *A.* **181**, 368; LÜDECKE, *Z. Kr.* **4**, 326; TOPSÖE, *Z. Kr.* **8**, 259; RIES, *Z. Kr.* **36**, 360) Oktaeder. D: 1,811 (R.). Sehr wenig löslich (T.). — $2 C_4H_{12}N \cdot Br + PtBr_4$. Karmoisinrote reguläre (T.) Oktaeder. Ziemlich schwer löslich (T.).

Verbindung $C_{11}H_{34}N_3I_7Bi_2$. *B.* Aus Tetramethylammoniumjodid und Jodwismutjodkaliumlösung (PRESCOTT, *Am. Soc.* **20**, 97). — Orangegelbe Krystalle (aus Salzsäure). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Eisessig, Äther, Chloroform und Benzol.

b) Kuppelungsprodukte aus Methylamin und Oxoverbindungen.

Oxymethyl-methylamin, Methylaminomethanol, Methylaminomethylalkohol $C_2H_7ON = CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Methylamin und etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Formaldehyd in wäßr. Lösung (HENRY, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **28**, 359; *B.* **28** Ref., 851). — Etwas zähe Flüssigkeit. $D^{11,6}$: 0,9524. Löslich in Wasser. — Wird von festem Kaliumhydroxyd in Trimethyltrimethylentriamin $CH_3 \cdot N{<}{CH_2 \cdot N(CH_3) \atop CH_2 \cdot N(CH_3)}{>}CH_2$ (Syst. No. 3796) verwandelt.

Oxymethyl-dimethylamin, Dimethylaminomethanol, Dimethylaminomethylalkohol $C_3H_9ON = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Formaldehyd und 1 Mol.-Gew. Dimethylamin in wäßr. Lösung unter Kühlung (HENRY, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **28**, 366; *B.* **28** Ref., 852). — Stechend riechendes Öl, das im Kohlendioxyd-Äther-Gemisch nicht erstarrt. $D^{11,6}$: 0,8170. Löslich in Wasser. Bei der Destillation entsteht Tetramethylmethylendiamin $CH_2[N(CH_3)_2]_2$. Dieses entsteht auch bei der Einw. von festem Kaliumhydroxyd oder von wäßr. Dimethylaminlösung. Bei der Einw. von HCN in wäßr. Lösung entsteht Dimethylaminoacetonitril. — NaC_3H_8ON. Weißes Pulver. Wird durch Wasser zersetzt.

Bis-[dimethylamino]-methan, Tetramethyldiaminomethan, N.N.N'.N'-Tetramethyl-methylendiamin $C_5H_{14}N_2 = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Formaldehyd und 2 Mol.-Gew. Dimethylamin in gekühlter wäßr. Lösung (HENRY, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **26**, 203; *B.* **26** Ref., 934). Aus Dimethylaminomethylalkohol bei der Destillation, bei der Einw. von festem Kaliumhydroxyd oder von wäßr. Dimethylaminlösung (H., *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **28**, 368; *B.* **28** Ref., 852). — Flüssigkeit von stechendem Geruch, die im Kohlendioxyd-Äther-Gemisch nicht erstarrt. Kp: 85°; $D^{18,7}$: 0,7491; löslich in Wasser (H., *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **26**, 203; *B.* **26** Ref., 934). — Liefert bei der Einw. von Bromcyan in ätherischer Lösung Dimethylcyanamid neben einer hellgelben, festen, äther-unlöslichen Substanz, die an der Luft in Dimethylammoniumbromid übergeht (v. BRAUN, RÖVER, *B.* **36**, 1197).

Trimethyl-oxymethyl-ammoniumhydroxyd, Formocholin $C_4H_{13}O_2N = (CH_3)_3N(CH_2 \cdot OH) \cdot OH$. *B.* Aus Trimethyl-jodmethyl-ammoniumjodid durch 14-tägiges Kochen mit feuchtem Silberoxyd, neben Tetramethylammoniumhydroxyd (A. W. HOFMANN, *C. r.* **49**, 884; *J.* **1859**, 377; E. SCHMIDT, LITTERSCHEID, *A.* **337**, 74). — Hygroskopische krystallinische Masse. Absorbiert begierig CO_2 (SCH., L.). — $C_4H_{12}ON \cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. Schmilzt noch nicht bei 250° (SCH., L.). — Quecksilberdoppelsalz. Krystalle. Schmilzt noch nicht bei 250°. Ziemlich leicht löslich in Wasser (SCH., L.). — $2 C_4H_{12}ON \cdot Cl + PtCl_4$. Oktaedrische Krystalle (H.; SCH., L.). Schmilzt gegen 230° unter Zersetzung (SCH., L.). Ziemlich leicht löslich in Wasser (SCH., L.).

Trimethyl-methoxymethyl-ammoniumhydroxyd $C_5H_{15}O_2N = (CH_3)_3N(CH_2 \cdot O \cdot CH_3) \cdot OH$. Chlorid $C_5H_{14}ON \cdot Cl$. *B.* Durch Einw. von Chlor-dimethyläther auf Trimethylamin in Alkohol (LITTERSCHEID, *A.* **316**, 162) oder Äther (L., THIMME, *A.* **334**, 12, 50). Spieße. —

$C_5H_{14}ON\cdot Cl + AuCl_3$. Viereckige Blättchen. F: 235—236° (L.). — $2C_5H_{14}ON\cdot Cl + PtCl_4$. Hellrotbraune Säulen. F: 228—229° (L.; L., TH.). — Pikrat s. Syst. No. 523.

Trimethyl-äthoxymethyl-ammoniumchlorid $C_6H_{16}ONCl = (CH_3)_3N(CH_2\cdot O\cdot C_2H_5)Cl$. *B.* Aus Trimethylamin und Chlormethyl-äthyl-äther in absolutem Äther (LITTERSCHEID, THIMME, *A.* **334**, 63). — Krystalle. Physiologische Wirkung: H. MEYER, *A.* **337**, 50; *Ar.* **242**, 714. — $C_6H_{16}ON\cdot Cl + AuCl_3$. Blätter. F: 139° (L., TH.). — $2C_6H_{16}ON\cdot Cl + PtCl_4$. Blätter. F: 230° (L., TH.). — Doppelsalz des Platinsalzes mit salzsaurem Trimethylaminplatinchlorid $2C_6H_{16}ON\cdot Cl + 2C_3H_9N + 2HCl + 2PtCl_4$. Gelbes krümeliges Salz. F: 226°. Gibt mit 10%iger Natronlauge das Salz $2C_6H_{16}ON\cdot Cl + PtCl_4$ (L., TH.).

Bis-[dimethylaminomethoxymethyl]-äther-bis-chlormethylat $C_{10}H_{26}O_3N_2Cl_2 = (CH_3)_3NCl\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot NCl(CH_3)_3$. *B.* Aus Trimethylamin und Bis-[chlormethoxymethyl]-äther (Bd. I, S. 581) (LITTERSCHEID, *A.* **316**, 170). — $C_{10}H_{26}O_3N_2Cl_2 + 2AuCl_3$. F: 204° (L., THIMME, *A.* **334**, 20). — $C_{10}H_{26}O_3N_2Cl_2 + PtCl_4$ (bei 100°). Amorpher, hellgelber Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser (L.; L., TH.).

Formaldehyd-bis-[dimethylaminomethyl]-acetal-bis-chlormethylat $C_9H_{24}O_2N_2Cl_2 = (CH_3)_3NCl\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot NCl(CH_3)_3$. *B.* Aus Trimethylamin und Formaldehyd-bis-[chlormethyl]-acetal, das neben anderen Produkten bei der Einw. von HCl auf wäßr. Formaldehydlösung entsteht (L., TH., *A.* **334**, 17, 33). — $C_9H_{24}O_2N_2Cl_2 + 2AuCl_3$. Krystalle. Schmilzt oberhalb 250°. — $C_9H_{24}O_2N_2Cl_2 + PtCl_4$. Krystalle. F: 235—240°.

Bis-[dimethylaminomethyl]-äther-bis-chlormethylat $C_8H_{22}ON_2Cl_2 = (CH_3)_3NCl\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot NCl(CH_3)_3$. *B.* Aus Bis-chlormethyl-äther $ClCH_2\cdot O\cdot CH_2Cl$ und Trimethylamin in Alkohol (LITTERSCHEID, *A.* **316**, 162ff.) oder in Äther (L., THIMME, *A.* **334**, 13). — $C_8H_{22}ON_2Cl_2 + 2AuCl_3$. Blättchen. F: 244°. Sehr wenig löslich in siedendem salzsäurehaltigem Wasser (L., *A.* **316**, 162, 164; L., TH., *A.* **334**, 17). — $C_8H_{22}ON_2Cl_2 + PtCl_4 + H_2O$. Rötlichgelbe vierseitige Blättchen. Schmilzt unscharf bei 232° (L., *A.* **316**, 163). Ziemlich schwer löslich in heißem salzsäurehaltigem Wasser (L., TH., *A.* **334**, 13).

Bis-[dimethylaminomethyl]-äther-bis-brommethylat $C_8H_{22}ON_2Br_2 = (CH_3)_3NBr\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot NBr(CH_3)_3$. *B.* Durch Einw. von Bis-brommethyl-äther auf Trimethylamin in ätherischer Lösung unter guter Kühlung (LITTERSCHEID, *A.* **316**, 191). — Blättrige Krystalle mit 1 H_2O (aus absolutem Alkohol + trocknem Äther). Schmilzt wasserfrei bei 205°. Zerfließt sehr leicht an der Luft.

Trimethyl-brommethyl-ammoniumhydroxyd $C_4H_{12}ONBr = (CH_3)_3N(CH_2Br)\cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht bei mehrtägigem Stehen von Methylenbromid mit Trimethylamin in Alkohol (E. SCHMIDT, LITTERSCHEID, *A.* **337**, 73). — Die freie Base ist eine strahlig-krystallinische, hygroskopische Masse. — $C_4H_{11}BrN\cdot Br$. Spieße (aus absolutem Alkohol). F: 160°. Beim Erhitzen mit Wasser auf 250° entstehen Tetramethylammoniumbromid, Dimethylammoniumbromid und Formaldehyd (SCH., L., *A.* **337**, 76). — $2C_4H_{11}BrN\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. F: 199°. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $2C_4H_{11}BrN\cdot Br + PtCl_4$. Rote Krystalle. Schmilzt bei 208° unter Schwärzung.

Trimethyl-jodmethyl-ammoniumhydroxyd $C_4H_{12}ONI = (CH_3)_3N(CH_2I)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus äquimolekularen Mengen Trimethylamin und Methylenjodid in alkoholischer Lösung (E. SCHMIDT, LITTERSCHEID, *A.* **337**, 69; A. W. HOFMANN, *C. r.* **49**, 884; *J.* **1859**, 376); das Jodid wird durch Silberoxyd in die freie Base verwandelt (H.). — Krystallinische Masse von stark alkalischer Reaktion (SCH., L.). Elektrisches Leitvermögen: BREDIG, *Ph. Ch.* **13**, 300. — Beim Kochen mit überschüssigem Silberoxyd entsteht Trimethyl-oxymethyl-ammoniumhydroxyd und Tetramethylammoniumhydroxyd (H.; SCH., L.). — Chlorid. Etwas hygroskopische Tafeln. F: 178—179° (SCH., L.). — $C_4H_{11}IN\cdot I$. Tafeln (aus Wasser). F: 228—229° (SCH., L.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol (SCH., L.). Liefert mit alkoholischem Trimethylamin Tetramethylammoniumjodid, Formaldehyd und Dimethylamin (SCH., L.; vgl. H.). — Pikrat s. Syst. No. 523. — $C_4H_{11}IN\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. F: 249°. Schwer löslich in Wasser (SCH., L.). — $C_4H_{11}IN\cdot Cl + HgCl_2$. Nadeln (aus heißem Wasser). F: 174—175°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (SCH., L.). — $2C_4H_{11}IN\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbbraune Nadeln oder Blättchen. F: 235° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Wasser (SCH., L.; vgl. H.).

Trimolekulares Methylen-methylamin $C_6H_{15}N_3 = (CH_3\cdot N:CH_2)_3 = CH_3\cdot N<{CH_2\cdot N(CH_3) \atop CH_2\cdot N(CH_3)}>CH_2$ s. Syst. No. 3796.

Dimethyl-bis-[methoxymethyl]-ammoniumchlorid $C_6H_{16}O_2NCl = (CH_3)_2N(CH_2\cdot O\cdot CH_3)_2Cl$. *B.* Aus Dimethylamin und Chlordimethyläther in absolutem Äther (LITTERSCHEID, THIMME, *A.* **334**, 57). — Zerfließliche Krystalle. — $C_6H_{16}ON\cdot Cl + AuCl_3$. Spießige Blättchen. F: 86—88°. — $2C_6H_{16}ON\cdot Cl + PtCl_4$. Tafeln. F: 197°. Leicht löslich. Löst sich in Natronlauge ohne Entwicklung von Dimethylamin. — Doppelsalze des Platinsalzes mit salzsaurem Dimethylaminplatinchlorid: $2C_6H_{16}ON\cdot Cl + 4C_2H_7N + 4HCl$

$+ 3\,PtCl_4$. Nadeln. F: 202—204°. Entwickelt beim Lösen in Natronlauge Dimethylamin. — $2\,C_6H_{16}ON\cdot Cl + 6\,C_2H_7N + 6\,HCl + 4\,PtCl_4$. Rosetten. F: 212—214°. Entwickelt beim Lösen in Natronlauge Dimethylamin.

Trimethyl-[α.β-dibrom-äthyl]-ammoniumhydroxyd, Neurindibromid $C_5H_{13}ONBr_2$ $= (CH_3)_3N(CHBr\cdot CH_2Br)\cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht aus Trimethyl-vinyl-ammoniumchlorid (bezw. -bromid) in Alkohol und Brom (BODE, *A.* **267**, 278). — $C_5H_{12}Br_2N\cdot Cl$. *B.* Aus dem Bromid in Wasser durch Silberchlorid (B.). Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, etwas weniger in Alkohol. — $C_5H_{12}Br_2N\cdot Br$. Blättchen (aus Wasser). F: 165°. Leicht löslich in Wasser Alkoholische Kalilauge erzeugt Trimethyl-[β-brom-vinyl]-ammoniumbromid $(CH_3)_3N(CH:CHBr)Br$ (B.). Silberoxyd spaltet sofort Trimethylamin ab (B.). Beim Kochen mit Silbernitratlösung entsteht Trimethyl-[β-brom-vinyl]-ammoniumnitrat (E. SCHMIDT, WAGNER, *A.* **337**, 65). — $C_5H_{12}Br_2N\cdot Br + 2\,Br$. Rotbraune Krystalle. F: 73° (B.). — $C_5H_{12}Br_2N\cdot Cl + AuCl_3$. Goldgelbe Blättchen (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 216°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem. Zersetzt sich am Licht (B.). — $2\,C_5H_{12}Br_2N\cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbige Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 220°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem (B.).

Trimethyl-[α.β.β-tribrom-äthyl]-ammoniumbromid $C_5H_{11}NBr_4 = (CH_3)_3N(CHBr\cdot CHBr_2)Br$. *B.* Aus Trimethyl-[β-brom-vinyl]-ammoniumbromid $(CH_3)_3N(CH:CHBr)Br$ und Brom in Chloroform (BODE, *A.* **267**, 285). — Nadeln (aus Alkohol). F: 152°. Leicht löslich in Wasser und in heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol.

[β.γ.γ-Trinitro-propyliden]-methylamin, α.β.β-Trinitro-propionaldehyd-methylimid $C_4H_6O_6N_4 = CH_3\cdot N:CH\cdot CH(NO_2)\cdot CH(NO_2)_2$. *B.* Das Monokaliumsalz entsteht aus dem Dikaliumsalz des α.β.β-Trinitro-propionaldehyds in ammoniakalischer Suspension durch überschüssiges Methylammoniumchlorid; beim Ansäuern seiner gesättigten wäßr. Lösung mit Salzsäure erhält man das freie Imid (TORREY, BLACK, *Am.* **24**, 463). — Weiße Krystalle (aus Aceton + Äther). Leicht löslich in Aceton, schwer in Wasser, unlöslich in Äther. — $KC_4H_5O_6N_4$. Hellgelbe Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schwer löslich in Wasser und Alkohol. Explodiert beim Erhitzen. — $K_2C_4H_4O_6N_4 + 3\,H_2O$. *B.* Aus dem Monokaliumsalz durch Auflösen in Kalilauge. Gelbe Krystalle.

Trimethyl-[α.β-dibrom-isobutyl]-ammoniumhydroxyd $C_7H_{17}ONBr_2 = (CH_3)_3N[CHBr\cdot CBr(CH_3)_2]\cdot OH$. *B.* Das Perbromid (s. u.) entsteht aus Trimethyl-[β.β-dimethyl-vinyl]-ammoniumbromid mit überschüssigem Brom in Chloroformlösung; es geht beim Erwärmen mit Alkohol in das Bromid über (E. SCHMIDT, KLEINE, *A.* **337**, 92). — Das Bromid gibt bei Behandlung mit feuchtem Silberoxyd Trimethyl-[α-brom-β.β-dimethyl-vinyl]-ammoniumhydroxyd (s. S. 57). — Salze: $C_7H_{16}Br_2N\cdot Br$. Blättchen (aus absolutem Alkohol). F: 145°. Leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Wasser. — $C_7H_{16}Br_2N\cdot Br + 2\,Br$. Rotbraune Krystallmasse. — $C_7H_{16}Br_2N\cdot Cl + AuCl_3$. Nadeln. F: 145°. — $2\,C_7H_{16}Br_2N\cdot Cl + PtCl_4$. Orangerote Schuppen. F: 212—213°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Trimethyl-[α.β-dibrom-α.β-dimethyl-propyl]-ammoniumbromid $C_8H_{18}NBr_3 = (CH_3)_3N[CBr(CH_3)\cdot CBr(CH_3)_2]Br$.

Oktabromid $C_8H_{18}Br_2N\cdot Br + 8\,Br$. *B.* Aus Trimethyl-[trimethylvinyl]-ammoniumbromid und überschüssigem Brom in Chloroform-Lösung (E. SCHMIDT, KLEINE. *A.* **337**, 101). Blättrige Krystalle. Wird von warmem Alkohol zerlegt.

Methylisocyanid, Methylcarbylamin, Acetoisonitril $C_2H_3N = CH_3\cdot N:C<$. *B.* u. *Darst.* Man zersetzt die Doppelverbindung $CH_3\cdot NC + AgCN$, welche sich beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Silbercyanid mit 1 Mol.-Gew. Methyljodid auf 120° bildet, mit Kaliumcyanidlösung (GAUTIER, *A. ch.* [4] **17**, 215). Entsteht ziemlich reichlich neben Acetonitril durch Schütteln von Dimethylsulfat mit konz. wäßr. Cyankaliumlösung unter 0° (KAUFLER, POMERANZ, *M.* **22**, 494). Entsteht auch bei der Einw. von Methyljodid auf Knallquecksilber (CALMELS, *J. pr.* [2] **30**, 319). Aus Diazomethan und Blausäure, neben Acetonitril (PERATONER, PALAZZO, *R. A. L.* [5] **16 II**, 436, 510; *G.* **38 I**, 107).

Farblose bewegliche Flüssigkeit, die in reinem Zustande angenehm nach Acetonitril riecht und im Schlund ein Gefühl unerträglicher Bitterkeit hervorruft (GAU.). Der Geruch der unreinen Substanz ist brechenerregend (GAU.). Brennt mit blauer, grüngesäumter Flamme (GAU.). Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei —45° (GAU.). Kp_{760}: 59,6° (GAU.; LEMOULT, *C. r.* **143**, 902; GUILLEMARD, *A. ch.* [8] **14**, 410). D^4: 0,7557 (GAU.). — Löst sich in ca. 10 Tln. Wasser bei 15° (GAU., *C. r.* **66**, 1214). — Bildungswärme: —26,7 Cal. (LEMOULT,

C. r. **143**, 902), —28 Cal. (GUILLEMARD, *A. ch.* [8] **14**, 411). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 318,7 Cal. (LEM., *C. r.* **143**, 902), 320,1 Cal. (GUI., *A. ch.* [8] **14**, 410; vgl. LEM., *C. r.* **148**, 1603).

Methylisocyanid explodiert leicht (LEMOULT, *C. r.* **143**, 903). Quecksilberoxyd führt bei 45—50° das Methylisocyanid in Methylisocyanat $CH_3 \cdot N:CO$ über (GAUTIER, *A. ch.* [4] **17**, 229; *A.* **149**, 313); erwärmt man das Gemisch auf 160°, so erhält man eine Verbindung $C_7H_{12}O_4N_4$ (s. u.) (GAU., *A. ch.* [4] **17**, 231; *A.* **149**, 315). Läßt man Quecksilberoxyd auf eine ätherische Lösung von Methylisocyanid einwirken, so entsteht eine Verbindung $C_8H_{12}O_5N_4$ (s. u.) (GAU., *A. ch.* [4] **17**, 232; *A.* **149**, 315). Methylisocyanid liefert bei der direkten Hydrierung in Gegenwart von Nickel bei 160° hauptsächlich Dimethylamin neben etwas Ammoniak, Äthylamin und Diäthylamin (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **144**, 955; *Bl.* [4] **1**, 613; *A. ch.* [8] **16**, 94; vgl. auch GAUTIER, *A. ch.* [4] **17**, 226). Wasser und Alkalien bewirken erst bei längerem Erhitzen auf 180° Spaltung in Methylamin und Ameisensäure (GAU., *A. ch.* [4] **17**, 218). Schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt dieselbe Spaltung unter dem Einfluß von wäßr. Mineralsäuren (GAU., *A. ch.* [4] **17**, 221). Als erstes Produkt der Wasseranlagerung kann bisweilen N-Methyl-formamid isoliert werden (GAU., *A. ch.* [4] **17**, 220, 222). — Methylisocyanid wirkt auf Essigsäure als wasserentziehendes Agens unter Bildung von N-Methyl-formamid und Essigsäureanhydrid: $CH_3 \cdot NC + 2CH_3 \cdot CO_2H = CH_3 \cdot NH \cdot CHO + (C_2H_3O)_2O$ (GAU., *A. ch.* [4] **17**, 224; *A.* **151**, 241). Durch Erwärmen von Methylisocyanid mit Benzoylchlorid auf 100° und darauf folgenden Zusatz von Wasser wird Benzoylameisensäuremethylamid erhalten (NEF, *A.* **280**, 292). Reaktion von Methylisocyanid mit Methyljodid: GAUTIER, *A. ch.* [4] **17**, 226; LJUBAWIN, Ж. **17**, 194; WADE, *Soc.* **81**, 1609. Methylisocyanid läßt sich durch Reaktion mit Phenylmagnesiumbromid in Benzaldehyd überführen (SACHS, LOEVY, *B.* **37**, 875).

Methylisocyanid ist sehr giftig (CALMELS, *C. r.* **98**, 538).

$2C_2H_3N + 3HCl$. *B.* Aus den Komponenten in Äther (GAUTIER, *A. ch.* [4] **17**, 222; *A.* **151**, 240). Hygroskopische Krystalle. Löslich unter Zersetzung in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

$C_2H_3N + AgCN$. Zur Konstitution vgl. WAGNER, *C.* **1903** II, 827. Krystalle. F: 75—76° (MAQUENNEscher Block) (GUILLEMARD, *A. ch.* [8] **14**, 424). Unlöslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln, ziemlich leicht löslich in Alkohol (GUI.). Bildungswärme: GUI. Molekulare Verbrennungswärme: 440,4 Cal. (GUI.).

Verbindung $C_7H_{12}O_4N_4$. *B.* Beim Erwärmen von Methylisocyanid mit Quecksilberoxyd, zuletzt auf 160° (GAUTIER, *A. ch.* [4] **17**, 231; *A.* **149**, 313). — Blätter (aus Wasser). Schmilzt und sublimiert teilweise bei 175°. Zersetzt sich bei 250°. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Entwickelt mit Kalilauge kein Ammoniak.

Verbindung $C_8H_{12}O_5N_4$. *B.* Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Methylisocyanid mit Quecksilberoxyd (GAUTIER, *A. ch.* [4] **17**, 232; *A.* **149**, 315). — Krystalle. F: 163°. Kp_{24}: 168°.

Trimethyl-[α-brom-β.β-dimethyl-vinyl]-ammoniumhydroxyd $C_7H_{16}ONBr = (CH_3)_3N[CBr:C(CH_3)_2] \cdot OH$. *B.* Aus Trimethyl-[α.β-dibrom-isobutyl]-ammoniumbromid (S. 56) mit feuchtem Silberoxyd bei gewöhnlicher Temperatur (E. SCHMIDT, KLEINE, *A.* **337**, 94). — Sirupartige Masse. — Salze. $C_7H_{15}BrN \cdot Cl + AuCl_3$. Citronengelbe Nadeln. F: 126°. Schwer löslich in Wasser. — $2C_7H_{15}BrN \cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln. F: 203—204°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Acetylaceton-mono-methylimid bezw. **2-Methylamino-penten-(2)-on-(4)** $C_6H_{11}ON = CH_3 \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ bezw. $CH_3 \cdot NH \cdot C(CH_3):CH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Acetylaceton und Methylamin auf dem Wasserbade (KNOEVENAGEL, RUSCHHAUPT, *B.* **31**, 1030). — Tafeln. F: 45°. Kp: 200°. — Kondensiert sich mit Äthylidenacetylaceton unter Bildung von 1.2.4.6-Tetramethyl-3.5-diacetyl-pyridin-dihydrid-(1.4) $\begin{array}{c} CH_3 \cdot CO \cdot C \cdot CH(CH_3) \cdot C \cdot CO \cdot CH_3 \\ CH_3 \cdot C—N(CH_3)—C \cdot CH_3 \end{array}$ (Syst. No. 3203) (KN., R.). Liefert mit Benzalacetessigester auf dem Wasserbade die Verbindung $C_6H_5 \cdot CH[CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5] \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot C(:N \cdot CH_3) \cdot CH_3$ (Syst. No. 1341) (KN., *B.* **36**, 2186).

Trimethyl-[α.β-dioxy-äthyl]-ammoniumchlorid, Isomuscarinchlorid $C_5H_{14}O_2NCl = (CH_3)_3N[CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH]Cl$. *B.* Aus Trimethyl-chloroxyäthyl-ammoniumchlorid $(CH_3)_3N[C_2H_3Cl(OH)]Cl$ (s. bei Neurin, Syst. No. 338) durch Behandeln mit Silberoxyd in der Kälte

und Neutralisieren der erhaltenen Lösung mit Salzsäure (BODE, *A.* **267**, 291). — Physiologische Wirkung: H. MEYER, *Ar.* **242**, 710. — $C_5H_{14}O_2N\cdot Cl + AuCl_3$ (bei 100°). Goldgelbe Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 237°. Schwer löslich in kaltem Wasser (B.). — $2C_5H_{14}O_2N\cdot Cl + PtCl_4$ (bei 100°). Gelbe Krystalle (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 264°. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser (B.).

c) Methylaminderivate von Monocarbonsäuren.

Ameisensäure-methylamid, N-Methyl-formamid, Formylmethylamin $C_2H_5ON = CH_3\cdot NH\cdot CHO$. *B.* Bei der Destillation von ameisensaurem Methylamin (LINNEMANN, *J.* **1869**, 601). Aus Methylisocyanid durch Eisessig (GAUTIER, *A. ch.* [4] 17, 224; *A.* **151**, 241). — Flüssig. Kp: 180—185° (G.). D^{19}: 1,011 (L.). Löslich in Wasser und Alkohol (G.; L.), unlöslich in Äther (L.). — Wird von Kali bei 100° in Ameisensäure und Methylamin gespalten (G.). Phosphorpentoxyd gibt Methylamin, Kohlenoxyd und etwas Cyanwasserstoff (L.).

Ameisensäure-dimethylamid, N.N-Dimethyl-formamid, Formyldimethylamin $C_3H_7ON = (CH_3)_2N\cdot CHO$. *B.* Durch Destillation von ameisensaurem Kalium mit trocknem salzsaurem Dimethylamin (VERLEY, *Bl.* [3] **9**, 692). Bei der Destillation von N.N-Dimethyloxamidsäure (FRANCHIMONT, ROUFFAER, *R.* **13**, 336). — Bleibt bei —55° flüssig (FR., R.). Kp: 155° (V.); Kp_{758}: 153° (korr.) (FR., R.); Kp_{39}: 76° (BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 375). D^{15}: 0,9525 (FR., R.); D^{20}: 0,968 (V.); $D_4^{22,4}$: 0,9484 (BR., *Ph. Ch.* **22**, 388). $n_\alpha^{22,4}$: 1,42649; $n_D^{22,4}$: 1,42938; $n_\gamma^{22,4}$: 1,44254 (BR., *Ph. Ch.* **22**, 389). Mol.-Refr. und -Dispersion: BR., *Ph. Ch.* **22**, 393.

N.N-Dimethyl-formamidin $C_3H_8N_2 = (CH_3)_2N\cdot CH:NH$. *B.* Bei achttägigem Stehen von salzsaurem Formiminoäthyläther mit Dimethylamin in der Kälte (PINNER, *B.* **16**, 1650). — $C_3H_8N_2 + HCl$. Glasglänzende zerfließliche Prismen. F: 168—169°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Thioameisensäure-dimethylamid, N.N-Dimethyl-thioformamid, Thioformyldimethylamin $C_3H_7NS = (CH_3)_2N\cdot CHS$. *B.* Aus N.N-Dimethyl-formamid in Benzol und 2 Mol.-Gew. P_2S_5 auf dem Wasserbad (WILLSTÄTTER, WIRTH, *B.* **42**, 1920). — Hellgelbes, bitter schmeckendes Öl von intensivem Geruch. Kp: 227—228° (korr.); Kp_{12}: 96,5—97°. D_4^0: 1,047. Ziemlich leicht löslich in Wasser; unlöslich in Petroläther, sonst leicht löslich.

Verbindung von N.N-Dimethyl-thioformamid mit Methyljodid $C_3H_7NS + CH_3I$. *B.* Aus Thioformyldimethylamin und Methyljodid in Benzol (WILLSTÄTTER, WIRTH, *B.* **42**, 1920). — Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 122—123°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform. — Zersetzt sich beim Liegen unter Bildung von Mercaptan. Gibt beim Erhitzen mit Alkohol unter Mercaptangeruch Dimethylammoniumjodid.

N.N'-Dimethyl-formamidin $C_3H_8N_2 = CH_3\cdot N:CH\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von salzsaurem Formiminoäthyläther mit 3 Mol.-Gew. alkoholischem Methylamin unter Kühlung (PINNER, *B.* **16**, 358, 1648). — Salzsaures Salz. Zerfließliche Blätter. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, kaum in Äther (P., *B.* **16**, 358). — $2C_3H_8N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Monoklin-prismatische rotbraune (FOCK, *Z. Kr.* **20**, 340; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 7) Krystalle. Schmilzt bei 172° teilweise unter Gasentwicklung; leicht löslich in Wasser (P., *B.* **16**, 1649).

Essigsäure-methylamid, N-Methyl-acetamid, Acetylmethylamin $C_3H_7ON = CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Essigester und konz. wäßr. Methylaminlösung bei 150° (HOFMANN, *B.* **14**, 2730). Entsteht neben mehreren anderen Produkten bei der trocknen Destillation von Methylacetylharnstoff $CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (HOFMANN, *B.* **14**, 2729). Durch trockne Destillation von salzsaurem Methylamin mit Kaliumacetat und etwas Essigsäure (VERLEY, *Bl.* [3] **9**, 691). Durch Erwärmen von Acetamid mit alkoholischem Natriumäthylat und methylschwefelsaurem Kalium (TITHERLEY, *Soc.* **79**, 401). — Nadeln. F: 28°; Kp: 206° (H.). — Verbindet sich leicht mit Äthyljodid (LACHMAN, *Am.* **18**, 607). — $C_3H_7ON + HNO_3$. Sehr hygroskopische, durchsichtige Krystalle. F: 58° (FRANCHIMONT, *R.* **2**, 341). Wird durch Wasser zersetzt. Zerfällt mit höchst konz. Salpetersäure nach der Gleichung: $C_3H_7ON + 2HNO_3 = N_2O + CH_3\cdot O\cdot NO_2 + C_2H_4O_2 + H_2O$.

Verbindung von N-Methyl-acetamid mit Äthyljodid $C_3H_7ON + C_2H_5I$. Sehr zerfließliche Nadeln (LACHMAN, *Am.* **18**, 607).

Trichloressigsäure-methylamid, N-Methyl-trichloracetamid $C_3H_4ONCl_3 = CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot CCl_3$. *B.* Aus Äthyltrichloracetat und Methylamin in 30%iger wäßr. Lösung (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* **6**, 234). — Krystalle (aus Äther). F: 105—106°. Schwer löslich in Wasser. — Entwickelt mit höchst konz. Salpetersäure langsam N_2O.

Nitroessigsäure-methylamid $C_3H_6O_3N_2 = CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NO_2$. — Methylaminsalz $C_3H_6O_3N_2 + H_2N\cdot CH_3$. *B.* Aus Nitroessigester und wäßr. Methylamin bei 100° (RATZ, *M.* **26**, 1491). Krystalle (aus Chloroform). Schmilzt unscharf bei 120° unter schwacher Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Methylalkohol, weniger leicht in Aceton, schwer in kaltem Chloroform, Äther und Benzol.

Essigsäure-dimethylamid, N.N-Dimethyl-acetamid $C_4H_9ON = (CH_3)_2N\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man läßt in der Kälte Acetylchlorid auf Dimethylamin, gelöst in viel Äther, einwirken (FRANCHIMONT, *R.* **2**, 332, 342). Neben Cyanursäure beim Kochen von N.N-Dimethyl-harnstoff mit Essigsäureanhydrid (v. D. ZANDE, *R.* **8**, 234). — Flüssig. Kp_{754}: 165,5° (FR.); Kp_{32}: 83—84° (BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 376). D^{20}: 0,9405 (FR.); D_4^{20}: 0,9434; $D_4^{22,5}$: 0,9409; $n_\alpha^{22,5}$: 1,43436; $n_D^{22,5}$: 1,43708; $n_\gamma^{22,5}$: 1,44976 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 388, 389). Einfluß auf die elektrische Leitfähigkeit von Salzsäure: HANTZSCH, VOEGELEN, *B.* **34**, 3148. — Wird von höchst konz. Salpetersäure in der Kälte nicht sofort angegriffen; beim längeren Stehen erfolgt Spaltung in Essigsäure und Dimethylnitramin (FR.). — $C_4H_9ON + HCl$. *B.* Man leitet Chlorwasserstoff durch die Benzollösung des Amids (JAZUNSKI, Ж. **29**, 227; *C.* **1897** II, 409). Zerfließliche vierseitige Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $C_4H_9ON + HCl + AuCl_3 + 5H_2O$. Gelber krystallinischer Niederschlag. F: 64° (J.). Zersetzt sich bei 90° unter Ausscheidung von Gold. — $2C_4H_9ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Zerfließliche rote Krystalle (J.).

Trichloressigsäure-dimethylamid, N.N-Dimethyl-trichloracetamid $C_4H_6ONCl_3 = (CH_3)_2N\cdot CO\cdot CCl_3$. *B.* Man vermischt unter starkem Kühlen die ätherischen Lösungen von Trichloracetylchlorid und Dimethylamin (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* **6**, 235). — Erstarrt in festem Kohlendioxyd und schmilzt dann bei +12°. Siedet nicht unzersetzt bei 230° bis 233°. D^{15}: 1,441. Wenig löslich in Wasser.

Über eine andere Verbindung $C_4H_6ONCl_3$, die von CLOËZ, *A. ch.* [6] **9**, 217, als Trichloracetdimethylamid beschrieben wurde, vgl. bei Dimethylamin, S. 43.

Dibromessigsäure-dimethylamid, N.N-Dimethyl-dibromacetamid $C_4H_7ONBr_2 = (CH_3)_2N\cdot CO\cdot CHBr_2$. *B.* Aus Dibromessigsäuremethylester und Dimethylamin (WILLSTÄTTER, *B.* **35**, 1383). — Prismen (aus Wasser oder Äther). F: 79—80°. Kp_{12}: ca. 128°. Reagiert neutral. — Siedende Alkalien spalten Dimethylamin ab.

Trimethyl-[α.α.β.β-tetrabrom-äthyl]-ammoniumbromid $C_5H_{10}NBr_5 = (CH_3)_3N(CBr_2\cdot CHBr_2)\cdot Br$. *B.* Aus Trimethyl-acetylenyl-ammoniumbromid $CH{:}C\cdot N(CH_3)_3Br$ (Syst. No. 339) und Brom (BODE, *A.* **267**, 288). — F: 146°.

N.N'-Dimethyl-acetamidin $C_4H_{10}N_2 = CH_3\cdot N{:}C(CH_3)\cdot NH\cdot CH_3$. — $C_4H_{10}N_2 + HCl$. *B.* Aus salzsaurem Acetiminoäthyläther und Methylamin (PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 112). — Tafeln (aus Alkohol). F: 218°. Schwer löslich in Alkohol.

N-Methyl-diacetamid, Diacetylmethylamin $C_5H_9O_2N = CH_3\cdot N(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben Diacetamid und Methylisocyanat beim Kochen von N-Methyl-N'-acetyl-harnstoff mit Essigsäureanhydrid (HOFMANN, *B.* **14**, 2731). Aus Diacetamid-Natrium und Methyljodid bei 120° (HENTSCHEL, *B.* **23**, 2401). — Flüssig. Kp: 192° (Ho.). Mit Wasser mischbar, nicht mit Äther (HE.). — Wird von Salzsäure in Methylamin und Essigsäure gespalten (Ho.). Liefert beim Behandeln mit Anilin Acetanilid und N-Methyl-acetamid (Ho.). Entwickelt mit höchst konz. Salpetersäure viel N_2O (FRANCHIMONT, *R.* **2**, 348).

N.N-Dimethyl-butyramidin $C_6H_{14}N_2 = (CH_3)_2N\cdot C({:}NH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Dimethylamin auf salzsauren Butyriminoäthyläther (erhalten aus Butyronitril, Alkohol und Chlorwasserstoff unter Kühlung) in alkoholischer Lösung (PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 30, 123). — Wenig beständiges Öl. Kp: ca. 160°. — $C_6H_{14}N_2 + HCl$. Sehr zerfließliche Nadeln. F: 126°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, schwer in Äther.

N.N'-Dimethyl-butyramidin $C_6H_{14}N_2 = CH_3\cdot N{:}C(NH\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Methylamin auf salzsauren Butyriminoäthyläther in alkoholischer Lösung (PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 122). — Öl. — $C_6H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Nadeln. F: 196° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol.

N.N-Dimethyl-isobutyramidin $C_6H_{14}N_2 = (CH_3)_2N\cdot C({:}NH)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Dimethylamin und Isobutyriminoäthyläther (erhalten aus Isobutyronitril, Alkohol und Chlorwasserstoff unter Kühlung) (PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 30, 126). — $C_6H_{14}N_2 + HCl$. Sehr zerfließliche Oktaeder. F: 192°.

Isovaleriansäure-dimethylamid, N.N-Dimethyl-isovaleramid $C_7H_{15}ON = (CH_3)_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isovalerylchlorid und Dimethylamin (LIEBRECHT, D. R. P. 129967; *C.* **1902** I, 959). — Flüssig. Kp: 188—192°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther.

Trimethylessigsäure-methylamid $C_6H_{13}ON = CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus Trimethylacetylchlorid und Methylamin in Äther (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* **6**, 240). — F: 91°. Kp_{759}: 203—204°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Entwickelt mit höchst konz. Salpetersäure N_2O.

Trimethylessigsäure-dimethylamid $C_7H_{15}ON = (CH_3)_2N\cdot CO\cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus Trimethylacetylchlorid und Dimethylamin in Äther (FR., KL., *R.* **6**, 241). — Bleibt bei −17°

flüssig. Kp_{754}: 185—186°. D^{17}: 0,912. Sehr leicht löslich in Wasser. — Entwickelt mit höchst konz. Salpetersäure in der Kälte kein Gas, sondern erzeugt Dimethylnitramin.

Önanthsäure-methylamid $C_8H_{17}ON = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Durch fünfstündiges Erhitzen von Önanthsäure und Methylamin auf 230° (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* **6**, 247). — Wird bei 0° fest. F: 9°. Kp_{758}: 265,5—266,5° (korr.). D^{15}: 0,895. Löst sich in Wasser von gewöhnlicher Temperatur viel weniger als bei 0°.

Önanthsäure-dimethylamid $C_9H_{19}ON = (CH_3)_2N \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Durch fünfstündiges Erhitzen von Önanthsäure und Dimethylamin auf 230° (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* **6**, 247). — Bleibt bei —10° flüssig. $Kp_{758,5}$: 242,5—243,5° (korr.). D^{15}: 0,894.

N.N-Dimethyl-önanthamidin $C_9H_{20}N_2 = (CH_3)_2N \cdot C(:NH) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Aus salzsaurem Önanthiminoäther und Dimethylamin (PINNER, *B.* **28**, 475). — $C_9H_{20}N_2 + HCl$. Hygroskopische Prismen. F: 83—84°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton. — $2C_9H_{20}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 178°.

N.N'-Dimethyl-önanthamidin $C_9H_{20}N_2 = CH_3 \cdot N:C(NH \cdot CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Aus Önanthiminoäther und Methylamin (PINNER, *B.* **28**, 475). — $2C_9H_{20}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Würfel (aus verdünntem Alkohol). F: 183°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Acrylsäure-methylamid $C_4H_7ON = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:CH_2$. *B.* Man leitet trocknes Methylamin durch eine eisgekühlte Lösung von Acrylsäurechlorid in Benzol (MOUREU, *A. ch.* [7] **2**, 178). — Flüssig. Kp_{30}: 126—129°; Kp: 220° (Zers.). D^0: 1,018.

ι.κ-Undecylensäure-methylamid $C_{12}H_{23}ON = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_8 \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus dem Chlorid der ι.κ-Undecylensäure und Methylamin (BORNWATER, *R.* **26**, 411). — Täfelchen. F: 46°.

ι.κ-Undecylensäure-dimethylamid $C_{13}H_{25}ON = (CH_3)_2N \cdot CO \cdot [CH_2]_8 \cdot CH:CH_2$. *B.* Analog dem Monomethylamid (B., *R.* **26**, 411). — F: —16,5°. Kp_{20}: 186,5. D_4^{18}: 0,89278.

d) Methylaminderivate von Polycarbonsäuren.

Oxalsäure-mono-methylamid, N-Methyl-oxamidsäure $C_3H_5O_3N = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von saurem oxalsaurem Methylamin auf 160° (WURTZ, *A. ch.* [3] **30**, 465; *A.* **76**, 324). Aus N.N'-Dimethyl-oxamid durch kurzes Kochen mit Barytwasser oder gelindes Erwärmen mit Kaliumcarbonatlösung (MALY, HINTEREGGER, *M.* **2**, 134). In kleiner Menge bei der Oxydation von Methylpseudolutidostyril $CH_3 \cdot C \lt \begin{matrix} CH \text{——} CO \\ CH:C(CH_3) \end{matrix} \gt N \cdot CH_3$ (Syst. No. 3181) mit $KMnO_4$ in verdünnter wäßr. Lösung (HANTZSCH, *B.* **17**, 2919). Entsteht neben Methylharnstoff beim Behandeln von Kaffolin $C_5H_9O_2N_3$ (s. bei Diäthoxyhydrokaffein, Syst. No. 4172) mit Ferricyankalium und Kalilauge (E. FISCHER, *A.* **215**, 294). Der Äthylester entsteht aus äquimolekularen Mengen Oxalester und absolut-alkoholischem Methylamin; man zerlegt diesen durch Kochen mit Kalkmilch (WALLACH, WEST, *A.* **184**, 67, 69). — Krystalle (aus Alkohol und Wasser). F: 145—146° (HA.). Sublimiert leicht, verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen (WA., WE.). — Wird durch Chromsäuremischung zu Methylamin und Kohlensäure oxydiert (M., HI., *M.* **2**, 131). Wird beim Kochen mit Alkalien in Oxalsäure und Methylamin gespalten (M., HI., *M.* **2**, 129; HA.). — $KC_3H_4O_3N$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol (FISCHER). — $Ca(C_3H_4O_3N)_2$. Wasserfreie (WU.) Nadeln (aus heißen Lösungen), Tafeln oder Prismen mit $3H_2O$ (aus kalten wäßr. Lösungen) (WA., WE.). — $Ba(C_3H_4O_3N)_2 + 2H_2O$. Monoklin prismatische (RUMPF, *M.* **2**, 130; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 138) Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol; bläht sich beim Erhitzen sehr stark auf; wird bei 130° wasserfrei (M., HI., *M.* **2**, 128).

Oxalsäure-methylester-methylamid, N-Methyl-oxamidsäure-methylester $C_4H_7O_3N = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Methylamin und Dimethyloxalat in Methylalkohol, neben N.N'-Dimethyl-oxamid (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* **8**, 305). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 85°. Schwer löslich in Äther, leicht in Wasser und Methylalkohol.

Oxalsäure-äthylester-methylamid, N-Methyl-oxamidsäure-äthylester, N-Methyl-oxamäthan $C_5H_9O_3N = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht neben N.N'-Dimethyloxamid aus Oxalester und (1 Mol.-Gew.) absolut-alkoholischem Methylamin (WALLACH, WEST, *A.* **184**, 67). — Flüssig. Erstarrt bei +8° bis 10° zu blättrigen Krystallen. Kp: 242—243°. Mit Wasser, Alkohol und Äther mischbar.

Oxalsäure-amid-methylamid, N-Methyl-oxamid $C_3H_6O_2N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Methyloxamidsäureäthylester und wäßr. Ammoniak (WALLACH, WEST, *A.* **184**, 70). Beim Kochen von Dimethylviolursäure $HO \cdot N:C \lt \begin{matrix} CO \cdot N(CH_3) \\ CO \cdot N(CH_3) \end{matrix} \gt CO$ (Syst. No. 3627) mit Barytlösung (WHITELEY, *Soc.* **83**, 19). — Mikroskopische Nadeln (aus heißem verdünntem

Alkohol) oder glänzende Schuppen (aus heißem Wasser). F: 231—232° (WH.). Sublimiert leicht beim Erhitzen (WA., WE.; WH.). Schwer löslich in Alkohol und siedendem Wasser (WA., WE.; WH.) und in Äther (WA., WE.).

Oxalsäure-bis-methylamid, N.N'-Dimethyl-oxamid $C_4H_8O_2N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus Oxalsäurediäthylester und Methylamin (WURTZ, *A. ch.* [3] **30**, 464; *A.* **76**, 324; HOFMANN, *Proceedings of the Royal Society of London* **12**, 382; *J.* **1862**, 329). Aus Methyloxamidsäureäthylester und Methylamin (WALLACH, WEST, *A.* **184**, 70). Entsteht neben Ammoniak und Kohlensäure beim Behandeln von Kaffolin $C_5H_9O_2N_3$ (s. bei Diäthoxyhydrokaffein, Syst. No. 4172) mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung in der Kälte (E. FISCHER, *A.* **215**, 296). Entsteht neben Oxalsäure beim Behandeln von Sarkosinanhydrid $C_6H_{10}O_2N_2$ (Syst. No. 3587) mit neutraler verdünnter Kaliumpermanganatlösung in der Kälte (MYLIUS, *B.* **17**, 291). Bei der Oxydation von 1.3.4-Trimethyl-uracil $OC{<}^{N(CH_3)-\!-\!-CO}_{N(CH_3)-C(CH_3)}{>}CH$ (Syst. No. 3588) mit $KMnO_4$, neben anderen Produkten (BEHREND, FRICKE, *A.* **327**, 259; HUFSCHMIDT, *A.* **343**, 158). — *Darst.* Eine starke wäßr. Methylaminlösung wird unter Kühlung mit Oxalester versetzt (WALLACH, BOEHRINGER, *A.* **184**, 51). — Nadeln oder sechsseitige Blättchen (aus Wasser). F: 209—210° (WA., WEST; BE., FR.), 212° (E. F.), 217° (M.). Sublimiert beim Erhitzen (WU.). Leicht löslich in heißem Wasser, weniger leicht in Alkohol (WU.); löst sich in 41 Tln. Wasser von 9,4° (HENRY, *C. r.* **100**, 946). D^4: 1,28—1,31 (SCHRÖDER, *B.* **12**, 1611). — Mit konz. Salpetersäure entsteht Dinitrodimethyloxamid $CH_3 \cdot N(NO_2) \cdot CO \cdot CO \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$ (Syst. No. 335) (FRANCHIMONT, *R.* **2**, 96; **4**, 196; **13**, 311). Wird leicht von Alkalien unter Bildung von Oxalsäure und Methylamin zersetzt (E. F.; vgl. WU.). Bei der durch anfängliches Erhitzen eingeleiteten Reaktion mit Phosphorpentachlorid entsteht vermutlich zunächst $CH_3 \cdot NH \cdot CCl_2 \cdot CCl_2 \cdot NH \cdot CH_3$ und darauf $CH_3 \cdot N:CCl \cdot CCl:N \cdot CH_3$, das schließlich unter Wärmeentwicklung in „Chloroxalmethylin" (C-Chlor-N-methyl-glyoxalin, Syst. No. 3463) übergeht (WA., BOE., *A.* **184**, 51; WA., *A.* **214**, 257, 307, 324).

Monothiooxalsäure-amid-methylamid, N-Methyl-monothiooxamid $C_3H_6ON_2S = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Aus Monothiooxamidsäureäthylester und alkoholischem Methylamin (WEDDIGE, *J. pr.* [2] **9**, 139). — Gelbe Prismen (aus heißem Alkohol). Schwer löslich in kaltem Alkohol, Wasser und Äther.

Dithiooxalsäure-bis-methylamid, N.N'-Dimethyl-dithiooxamid $C_4H_8N_2S_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CS \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus Rubeanwasserstoff (Bd. II, S. 565) durch Erwärmen mit $33\,^0/_0$iger Methylaminlösung und Alkohol (WALLACH, REINHARDT, *A.* **262**, 360). Die aus N.N'-Dimethyl-oxamid und Phosphorpentachlorid bei tiefer Temperatur entstandene Mischung, die wahrscheinlich eine Verbindung $[CH_3 \cdot NH \cdot CCl_2 -]_2$ enthält, wird mit Benzol oder Chloroform verdünnt und mit H_2S behandelt (W., *A.* **214**, 257). — Gelbe Krystalle. F: 140° (W., R.). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Natronlauge (W., R.).

Oxalsäure-mono-dimethylamid, N.N-Dimethyl-oxamidsäure $C_4H_7O_3N = (CH_3)_2N \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Aus Dimethyloxamäthan (s. u.) und Barytwasser (FRANCHIMONT, ROUFFAER, *R.* **13**, 335). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 130° (Zers.) (F., R.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther, Chloroform und Benzol (F., R.). — Zerfällt bei der Destillation in N.N-Dimethyl-formamid und Kohlendioxyd (F., R.). — $Ca(C_4H_6O_3N)_2$ (bei 150°). Krystallkrusten. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol (DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [5] **23**, 315). — Bariumsalz. Sehr löslich in Wasser, schwer in Alkohol (F., R.).

Oxalsäure-methylester-dimethylamid, N.N-Dimethyl-oxamidsäure-methylester $C_5H_9O_3N = (CH_3)_2N \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Flüssig. Kp_{765}: 236,5—238,5°. D^{15}: 1,105 (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* **8**, 304).

Oxalsäure-äthylester-dimethylamid, N.N-Dimethyl-oxamidsäure-äthylester, N.N-Dimethyl-oxamäthan $C_6H_{11}O_3N = (CH_3)_2N \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Dimethylamin und Oxalester (HOFMANN, *Proceedings of the Royal Society of London* **12**, 382; *J.* **1862**, 329; FRANCHIMONT, ROUFFAER, *R.* **13**, 339). — Flüssig. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei —22° (F., R.); Kp: 242—245° (LADENBURG, *B.* **14**, 2130); Kp_{760}: 241—242° (F., R.); Kp_{36}: 148,2—149,2° (BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 380); Kp_{18}: 129,5° (F., R.). D^{15}: 1,081 (F., R.); D_4^{20}: 1,0760; $D_4^{22,5}$: 1,0735 (BR., *Ph. Ch.* **22**, 390). $n_\alpha^{22,5}$: 1,43880; $n_D^{22,5}$: 1,44144; $n_\beta^{22,5}$: 1,44830; $n_\gamma^{22,5}$: 1,45389 (BR., *Ph. Ch.* **22**, 391). Mol.-Refr. und -Dispersion: BR., *Ph. Ch.* **22**, 393. — *Wird durch Erhitzen mit Kalilauge zu Dimethylamin, Oxalsäure und Alkohol verseift* (H.). *Beim* Behandeln mit wäßr. Methylaminlösung entstehen N.N'-Dimethyl-oxamid und Trimethyloxamid (F., R.).

Oxalsäure-amid-dimethylamid, N.N-Dimethyl-oxamid $C_4H_8O_2N_2 = (CH_3)_2N \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Dimethyloxamidsäureäthylester und konz. wäßr. Ammoniak (FRANCHIMONT, ROUFFAER, *R.* **13**, 336). — Täfelchen (aus Benzol). F: 104°. Destilliert im Vakuum unzersetzt. Ziemlich löslich in siedendem Benzol und in Chloroform, schwer in Äther, sehr

leicht in Wasser und Alkohol. — Wird von höchst konz. Salpetersäure sofort in Dimethylamin, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Stickoxydul zerlegt.

Oxalsäure-methylamid-dimethylamid, N.N.N'-Trimethyl-oxamid $C_5H_{10}O_2N_2$ = $(CH_3)_2N \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben N.N'-Dimethyl-oxamid beim Behandeln von Dimethyloxamidsäureäthylester mit konz. wäßr. Methylaminlösung (FRANCHIMONT, ROUFFAER, *R.* **13**, 341). — Sehr hygroskopische Tafeln. F: 32° (?). Kp_{22}: 139°.

Oxalsäure-bis-dimethylamid, N.N.N'.N'-Tetramethyl-oxamid $C_6H_{12}O_2N_2$ = $(CH_3)_2N \cdot CO \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen einer Lösung von 1 Tl. Dimethylcarbamidsäurechlorid, gelöst in 5 Tln. absolutem Äther, mit Natrium (FRANCHIMONT, ROUFFAER, *R.* **13**, 341). — Nadeln (aus Äther). F: 80°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Äther.

Dithiooxalsäure-bis-methyliminopropyläther $C_{10}H_{20}N_2S_2$ = $CH_3 \cdot N:C(S \cdot C_3H_7) \cdot C(S \cdot C_3H_7):N \cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. N.N'-Dimethyl-dithiooxamid, 2 Mol.-Gew. alkoh. Natriumäthylat und 2 Mol.-Gew. Propylchlorid (WALLACH, REINHARDT, *A.* **262**, 364). — Öl.

Malonsäure-bis-methylamid, N.N'-Dimethyl-malonamid $C_5H_{10}O_2N_2$ = $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus Malonsäurediäthylester und wäßr. Methylamin (FREUND, *B.* **17**, 134; FRANCHIMONT, *R.* **4**, 199). — Zerfließliche Nadeln (aus Benzol). F: 128° (FREUND), 135° (WHITELEY, *Soc.* **83**, 33), 136° (FRANCHIMONT, *R.* **4**, 199). Sehr leicht löslich in Chloroform, Aceton (WH.), Wasser und Alkohol, wenig in Äther, Petroläther und kaltem Benzol (FRA.); unlöslich in CCl_4 (WH.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 686,0 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **55**, 265).

Dibrommalonsäure-bis-methylamid, N.N'-Dimethyl-dibrommalonamid $C_5H_8O_2N_2Br_2$ = $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CBr_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Malonsäure-bis-methylamid in warmer wäßr. Lösung mit Brom (FREUND, *B.* **17**, 785). — Nadeln (aus Wasser). F: 162°.

Nitromalonsäure-bis-methylamid, N.N'-Dimethyl-nitromalonamid $C_5H_9O_4N_3$ = $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Tl. N.N'-Dimethyl-C-nitro-barbitursäure (Syst. No. 3615) mit 2 Tln. KOH in wenig Wasser (ANDREASCH, *M.* **16**, 777). Beim Erwärmen von N.N'-Dimethyl-isonitrosomalonamid mit konz. Salpetersäure (A., *M.* **16**, 778). — Nadeln (aus Wasser). F: 156° (unkorr.). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol, Äther und Benzol. Bildet mit Alkalien neutral reagierende Salze. — Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 110° in Ameisensäure, Methylamin, CO_2 und $NH_2 \cdot OH$. — $KC_5H_8O_4N_3$. Mikroskopische Nadeln. — $Cu(C_5H_8O_4N_3)_2$. Krystallinischer himmelblauer Niederschlag. — $Ba(C_5H_8O_4N_3)_2 + H_2O$. Mikroskopische Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

Chlornitromalonsäure-bis-methylamid, N.N'-Dimethyl-chlornitromalonamid $C_5H_8O_4N_3Cl$ = $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CCl(NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in die wäßr. Lösung von N.N'-Dimethyl-nitromalonamid (ANDREASCH, *M.* **16**, 783). — Glasglänzende Spieße. F: 109° (unkorr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, sehr leicht in Chloroform. — Wird durch Kochen mit Zinkstaub und Wasser in N.N'-Dimethyl-nitromalonamid zurückverwandelt.

Bromnitromalonsäure-bis-methylamid, N.N'-Dimethyl-bromnitromalonamid $C_5H_8O_4N_3Br$ = $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CBr(NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Dimethyl-nitromalonamid und Brom in warmem Wasser (ANDREASCH, *M.* **16**, 784). — Tafeln. F: 137—138° (unkorr.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Wird durch Zinkstaub leicht reduziert.

Bernsteinsäure-mono-methylamid, N-Methyl-succinamidsäure $C_5H_9O_3N$ = $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei 6—12stündigem Erhitzen von γ-Isonitroso-valeriansäure mit konz. Schwefelsäure auf 100° (BREDT, BOEDDINGHOUS, *A.* **251**, 319; **252**, 350). — Krystalle. Spaltet sich beim Erhitzen in N-Methyl-succinimid (Syst. No. 3201) und Wasser.

Bernsteinsäure-bis-methylamid, N.N'-Dimethyl-succinamid $C_6H_{12}O_2N_2$ = $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus Bernsteinsäurediäthylester und wäßr. Methylamin durch gelindes Erwärmen in geschlossenem Gefäß (FRANCHIMONT, *R.* **4**, 201). — Blättchen. F: 175° (WALLACH, KAMENSKI, *B.* **14**, 170; FR.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Benzol (FR.). — Löst sich in höchst konz. Salpetersäure unter Bildung von Methylnitrat und Bernsteinsäure (FR.).

Bernsteinsäure-bis-dimethylamid, N.N.N'.N'-Tetramethyl-succinamid $C_8H_{16}O_2N_2$ = $(CH_3)_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von Succinylchlorid in eine gut gekühlte ätherische Lösung von Dimethylamin (FRANCHIMONT, *R.* **4**, 202). — Krystalle (aus Äther). F: 81°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, weniger in Äther, sehr schwer in Petroläther. — Mit höchst konz. Salpetersäure entstehen Dimethylnitramin und Bernsteinsäure.

Methylmalonsäure-bis-methylamid $C_6H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus Methylmalonylchlorid und einer gut gekühlten wäßr. Methylaminlösung oder aus Methylmalonsäurediäthylester und wäßr. Methylamin (FRANCHIMONT, *R.* 4, 204). — Nadeln (aus Benzol). F: 154°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther und Benzol. — Löst sich in höchst konz. Salpetersäure unter Entbindung von CO_2 und N_2O.

Glutarsäure-bis-methylamid, N.N'-Dimethyl-glutaramid $C_7H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus Methylamin und Glutarsäureester (HENRY, *C. r.* 100, 946; *Bl.* [2] 43, 619). Man tropft bei 0° eine ätherische Lösung von Glutarsäuredichlorid in eine solche von trocknem Methylamin (MEERBURG, *R.* 18, 373). — Nadeln (aus Chloroform + Benzol). F: 126° (M.), 113—115° (H.). Sehr leicht löslich in Wasser, Chloroform und Aceton, löslich in Benzol, unlöslich in Äther und Petroläther (M.).

Glutarsäure-bis-dimethylamid, N.N.N'.N'-Tetramethyl-glutaramid $C_9H_{18}O_2N_2 = (CH_3)_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Man tropft bei 0° eine ätherische Lösung von Glutarsäuredichlorid in eine solche von trocknem Dimethylamin (MEERBURG, *R.* 18, 374). — Hygroskopische Krystalle (aus Chloroform). F: 49—51°.

Brenzweinsäure-bis-methylamid $C_7H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Durch 20-stündiges Erhitzen des Brenzweinsäuredimethylesters mit überschüssiger 33%iger wäßr. Lösung von Methylamin im Einschmelzrohr auf dem Wasserbade (MEERBURG, *R.* 18, 370). Man tröpfelt eine ätherische Lösung von Brenzweinsäurechlorid in eine solche von trocknem Methylamin bei 0° (M.). — Nadeln (aus Benzol). F: 164—165°. Löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol, unlöslich in Petroläther.

Äthylmalonsäure-bis-methylamid $C_7H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Durch mehrtägige Einw. von 1 Mol.-Gew. Äthylmalonsäurediäthylester auf 4 Mol.-Gew. Methylamin in wäßr. Lösung (SCHEY, *R.* 16, 359). — Krystalle (aus Chloroform). F: 177°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer in Äther und Petroläther.

Äthylmalonsäure-bis-dimethylamid $C_9H_{18}O_2N_2 = (CH_3)_2N \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Man leitet trocknes Dimethylamin durch eine ätherische Lösung von Äthylmalonylchlorid unter Kühlung (SCHEY, *R.* 16, 360). — Krystalle (aus Äther). F: 76,5°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Alkohol und Wasser, schwer in Petroläther.

Dimethylmalonsäure-bis-methylamid $C_7H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. wäßr. Methylaminlösung auf Dimethylmalonsäuredimethylester oder auf das Chlorid der Dimethylmalonsäure (FRANCHIMONT, *R.* 4, 206, 207). — Nadeln (aus Benzol). F: 123°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther, leichter in Benzol. — Löst sich in höchst konz. Salpetersäure unter Bildung von Dimethylmalonsäure, Methylnitrat und Stickoxydul.

Dimethylmalonsäure-bis-dimethylamid $C_9H_{18}O_2N_2 = (CH_3)_2N \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Dimethylmalonylchlorid und Dimethylamin in Äther unter Kühlung (FRANCHIMONT, *R.* 4, 208). — Prismen (aus Petroläther). F: ca. 80°. Siedet nicht unzersetzt gegen 276°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, weniger in Äther und Petroläther. — Liefert mit höchst konz. Salpetersäure Dimethylmalonsäure und Dimethylnitramin.

Adipinsäure-bis-methylamid $C_8H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus Adipinsäurediäthylester und Methylamin (HENRY, *C. r.* 100, 946; *Bl.* [2] 43, 619). — F: 151—153°.

Diäthylcyanessigsäure-methylamid $C_8H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CN)(C_2H_5)_2$. *B.* Aus der Verbindung $(C_2H_5)_2C{<}{\scriptstyle CO \cdot N(CH_3) \atop \scriptstyle C(:NH) \cdot NH}{>}CO$ (Syst. No. 3618) und alkoholischem Natriumäthylat bei 150—160° (CONRAD, ZART, *A.* 340, 329). — Prismen (aus verdünntem Alkohol). F: 102°. Leicht löslich in Äther.

Fumarsäure-mono-methylamid, N-Methyl-fumaramidsäure $C_5H_7O_3N = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Beim Digerieren von 1 Mol.-Gew. der Verbindung $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (?) (Syst. No. 372) mit 2 Mol.-Gew. Kali, 3 Mol.-Gew. Methyljodid und Methylalkohol (KÖRNER, MENOZZI, *R. A. L.* [5] 3 I, 158; *G.* 25 I, 98). — Glänzende Prismen (aus Wasser). F: 208°. 100 Tle. Wasser lösen bei 10° 0,586 Tle. — Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Fumarsäure und Methylamin. — $NaC_5H_6O_3N$. Täfelchen. Sehr leicht löslich. — $KC_5H_6O_3N$. Triklin pinakoidale (ARTINI, *G.* 25 I, 99; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 286) Krystalle (aus Wasser).

Methylester $C_6H_9O_3N = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Glänzende Nadeln. F: 150° (Zers.). Ziemlich löslich in Methylalkohol, weniger in Äther (KÖRNER, MENOZZI, *R. A. L.* [5] 3 I, 160; *G.* 25 I, 99).

Maleinsäure-mono-methylamid, N-Methyl-maleinamidsäure $C_5H_7O_3N = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Beim Eintröpfeln von Methylamin, gelöst in Alkohol, in die Lösung der äquimolekularen Menge Maleinsäureanhydrid in Benzol (PIUTTI, GIUSTINIANI, *G.* **26** I, 434). Durch Auflösen von Maleinsäuremethylimid (Syst. No. 3202) in kalter konz. Kalilauge (G., *G.* **22** I, 171; vgl. P., G.). — Tafeln (aus Alkohol). F: 149° (G.). Schwer löslich in Äther, leicht in Wasser, leichter in Alkohol (P., G.). — Beim Erhitzen auf 160° entsteht Maleinsäuremethylimid (P., G.). Wird beim Erwärmen mit Barytlösung auf dem Wasserbade in Methylamin und Maleinsäure, beim Erwärmen mit konz. Kalilauge auf dem Wasserbade in Methylamin und Fumarsäure gespalten (P., G.). — $AgC_5H_6O_3N$ (G.).

Aconitsäure-tris-methylamid $C_9H_{15}O_3N_3 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:C(CO \cdot NH \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Beim Leiten von Methylamingas in die ätherische Lösung von Aconitsäuretriäthylester (BERTRAM, *B.* **38**, 1619). — Nadeln. F: 213—215°.

e) *Methylaminderivate der Kohlensäure.*

Kohlensäure-methylester-methylamid, N-Methyl-carbamidsäure-methylester, N-Methyl-urethylan $C_3H_7O_2N = CH_3 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Chlorameisensäuremethylester und wäßr. Methylamin (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* **7**, 353). Durch Kochen von Natriummethylat in Methylalkohol mit Acetbromamid (LENGFELD, STIEGLITZ, *Am.* **16**, 372). — Flüssig. $Kp_{766,3}$: 158° (FR., KL.); Kp_{25}: 55—60° (L., ST.). Kp_{14}: 64—65° (O. SCHMIDT, *B.* **36**, 2476; *Ph. Ch.* **58**, 515). Löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, Benzol, unlöslich in Ligroin (L., ST.). D^{15}: 1,065 (FR., KL.); D_4^{20}: 1,0656; n_α^{20}: 1,41313; n_D^{20}: 1,41549; n_γ^{20}: 1,42572 (SCHM.). — Durch Auflösen in höchst konz. Salpetersäure entsteht N-Nitro-N-methyl-carbamidsäuremethylester (S. 86) (FR., KL.). Durch Einw. salpetriger Säure oder nitroser Gase entsteht N-Nitroso-N-methyl-carbamidsäuremethylester (S. 84) (KL., *R.* **9**, 139; SCHM., *B.* **36**, 2478).

Kohlensäure-äthylester-methylamid, N-Methyl-carbamidsäure-äthylester, N-Methyl-urethan $C_4H_9O_2N = CH_3 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus wäßr. Methylaminlösung und Chlorameisensäureäthylester unter Kühlung (SCHREINER, *J. pr.* [2] **21**, 124; v. PECHMANN, *B.* **28**, 855). Aus Methylcarbamidsäurechlorid (s. u.) und Alkohol (GATTERMANN, G. SCHMIDT, *A.* **244**, 35). — Flüssig. Kp: 170° (SCHR.); $Kp_{14,5}$: 79,8—80,6° (O. SCHMIDT, *Ph. Ch.* **58**, 516; *B.* **36**, 2476). $D_4^{18,9}$: 1,0087; $n_D^{18,9}$: 1,42004 (O. SCHM.). Molekular-Refraktion: O. SCHM. — Durch Einw. salpetriger Säure oder nitroser Gase entsteht N-Nitroso-methylurethan (S. 85) (KLOBBIE, *R.* **9**, 139; v. PECHMANN, *B.* **28**, 856).

Kohlensäure-chlorid-methylamid, Chlorameisensäure-methylamid, N-Methyl-carbamidsäure-chlorid $C_2H_4ONCl = CH_3 \cdot NH \cdot COCl$. *B.* Durch Überleiten von Phosgen bei 250—300° über salzsaures Methylamin (GATTERMANN, G. SCHMIDT, *A.* **244**, 34). — Krystallblätter. F: ca. 90°. Siedet bei 93—94°, dabei in Chlorwasserstoff und Methylisocyanat zerfallend, die sich beim Erkalten wieder verbinden. — Wird durch Wasser in Kohlensäure und salzsaures Methylamin zerlegt. Liefert mit Alkohol N-Methyl-urethan.

Kohlensäure-amid-methylamid, N-Methyl-harnstoff $C_2H_6ON_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *V.* Tritt vielleicht im menschlichen Harn nach stickstoffreicher Kost auf (FOLIN, *C.* **1907** I, 1803).

B. Beim Verdampfen einer Lösung von schwefelsaurem Methylamin mit Kaliumcyanat (WURTZ, *A. ch.* [3] **30**, 460; *A.* **76**, 322; *C. r.* **32**, 415; *A.* **80**, 346). Beim Einleiten von trocknem Ammoniak in eine ätherische Lösung von Methylisocyanat (W., *C. r.* **27**, 242; *A.* **71**, 329; *A. ch.* [3] **42**, 61; DEGNER, v. PECHMANN, *B.* **30**, 650). Neben vielen anderen Produkten beim Kochen von Methylbiguanid $CH_3 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ mit Barytwasser (EMICH, *M.* **12**, 12). Entsteht neben Oxalsäure bei der Spaltung der Methylparabansäure $CH_3 \cdot N \langle {CO \cdot CO \atop CO \cdot NH}$ in gelinder Wärme mit Alkalien oder Baryt (MALY, HINTEREGGER, *M.* **2**, 96) oder durch längeres Erhitzen der wäßr. Lösung (TRÜBSBACH, *Ph. Ch.* **16**, 714). Kaffein (Syst. No. 4136) zerfällt beim Behandeln mit Kaliumchlorat und verdünnter Salzsäure bei 50° in Methylharnstoff und Dimethylalloxan (E. FISCHER, *A.* **215**, 258); Theobromin (Syst. No. 4136) liefert entsprechend Methylharnstoff und Methylalloxan (E. F., *A.* **215**, 304). Methylharnstoff entsteht ferner neben Methylparabansäure beim Kochen von Theobromursäure $C_7H_8O_5N_4$ (Syst. No. 4136, bei Theobromin) mit Wasser (E. F., FRANK, *B.* **30**, 2609). Entsteht neben Methyloxamidsäure beim Behandeln von Kaffolin $C_5H_9O_2N_3$ (s. bei Diäthoxyhydrokaffein, Syst. No. 4172) mit Ferricyankalium und Kalilauge (E. F., *A.* **215**, 294). Beim Erwärmen von Kaffolin $C_5H_9O_2N_3$ mit konz. Jodwasserstoffsäure (E. F., *A.* **215**, 293). Beim

Erwärmen von Kaffursäure $C_6H_9O_4N_3$ (s. bei Diäthoxyhydrokaffein, Syst. No. 4172) mit Bleiessig (E. F., *A.* **215**, 283).

Darst. Man erhitzt N-Methyl-N'-acetyl-harnstoff (S. 66) mit konz. Salpetersäure zum Sieden (HOFMANN, *B.* **14**, 2734).

Zerfließliche, rhombisch-pseudotetragonale (MEZ, *Z. Kr.* **35**, 247; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 548, 550) Prismen (aus Wasser oder Alkohol). D: 1,204 (MEZ). F: 102° (E. F., *A.* **215**, 260), 101° (FAWSITT, *Soc.* **85**, 1583). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (W., *Répertoire de chimie pure* **4**, 200); unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin (MEZ) und in Schwefelkohlenstoff (KJELLIN, KUYLENSTJERNA, *A.* **298**, 119 Anm.). Die wäßr. Lösung reagiert neutral (W., *C. r.* **32**, 416; *A.* **80**, 347). Viscosität der alkoholischen Lösung: FAWSITT, *Soc.* **93**, 1005. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 337.

Methylharnstoff zerfällt beim langsamen Erhitzen in N.N'-Dimethyl-isocyanursäure (Syst. No. 3889), Methylamin und Ammoniak (H., *B.* **19**, 2070). Zersetzt sich beim Erwärmen in Glycerinlösung in Methylamin, CO_2 und NH_3 (OECHSNER DE CONINCK, CHAUVENET, *C.* **1905** II, 117). Beim Einleiten von Chlor in die wäßr. Lösung von Methylharnstoff entsteht Methyltrichlorharnstoff (CHATTAWAY, WÜNSCH, *Soc.* **95**, 131). Durch Einw. von Kali auf Methylharnstoff entstehen Methylamin und CO_2 (WURTZ, *C. r.* **28**, 224; *A.* **71**, 332). Methylharnstoff wird durch Kochen mit konz. Chlorwasserstoffsäure in NH_3, CO_2 und Methylamin gespalten (H., *B.* **14**, 2734). Geschwindigkeit der Zersetzung beim Erhitzen mit Säuren, Wasser und Laugen: FAWSITT, *Soc.* **85**, 1584, 1589, 1590. Aus salpetersaurem Methylharnstoff, gelöst in kaltem Wasser, und Natriumnitrit entsteht N-Nitroso-N-methyl-harnstoff (S. 85) (v. BRÜNING, *A.* **253**, 6). Methylharnstoff löst sich in höchst konz. Salpetersäure unter Bildung von Methylammoniumnitrat, Methylnitrat, Ammoniumnitrat, N_2O und CO_2 (FRANCHIMONT, *R.* **3**, 220). Methylharnstoff, gelöst in reiner konz. Schwefelsäure, gibt beim Behandeln mit Äthylnitrat N-Nitro-N-methyl-harnstoff (S. 86) (DEGNER, v. PECHMANN, *B.* **30**, 652). — Methylharnstoff reagiert mit Glyoxal in Wasser bei Gegenwart von etwas Salzsäure unter Bildung zweier Dimethylacetylendiureine $C_6H_{10}O_2N_4$ (Syst. No. 4132) (FR., KLOBBIE, *R.* **7**, 19; WEITZNER, *A.* **362**, 126). Liefert mit Diacetyl bei Gegenwart von HCl in Alkohol N.N'-Dimethyl-dimethylacetylendiurein $C_8H_{14}O_2N_4$ (Syst. No. 4132) (BILTZ, *B.* **40**, 4812). Liefert mit Benzil bei 145° Methyl-diphenylhydantoin $(C_6H_5)_2C\langle{CO\cdot N\cdot CH_3 \atop NH\cdot CO}$ (Syst. No. 3595) (BILTZ, *B.* **41**, 169, 1380). Aus Methylharnstoff und Chloracetylchlorid entsteht N-Methyl-N'-chloracetyl-harnstoff (FRERICHS, *Ar.* **237**, 295). Bei 24-stündigem Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Methylharnstoff mit 1 Mol.-Gew. Oxalester im geschlossenen Gefäß auf 100° entsteht Methylparabansäure (Syst. No. 3614) (E. FI., FRANK, *B.* **30**, 2610). Methylharnstoff gibt mit Diäthylmalonsäureester und alkoholischem Natriumäthylat bei 105—108° 2.4.6-Trioxo-1-methyl-5.5-diäthyl-pyrimidin-hexahydrid (Syst. No. 3618) (E. FI., DILTHEY, *A.* **335**, 348; MERCK, D. R. P. 146496; *C.* **1903** II, 1483). Liefert mit Cyanessigester mittels alkoholischen Natriumäthylats beim Erhitzen (CONRAD, *A.* **340**, 314) oder mittels Natriumamids (MERCK, D. R. P. 165561; *C.* **1906** I, 300) 2.4-Dioxo-6-imino-1-methyl-pyrimidin-hexahydrid (Syst. No. 3615). Gibt mit Diäthylcyanessigester und Natrium in Alkohol in der Kälte Diäthylcyanacetylmethylharnstoff $NC\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$, beim Erhitzen auf 50—60° 2.4-Dioxo-6-imino-1-methyl-5.5-diäthyl-pyrimidin-hexahydrid (Syst. No. 3618) (CONRAD, ZART, *A.* **340**, 330, 344). Aus Methylharnstoff und Diäthylmalonitril entsteht 2-Oxo-4.6-diimino-1-methyl-5.5-diäthyl-pyrimidin-hexahydrid (Syst. No. 3618) (MERCK, D.R.P. 166448; *C.* **1906** I, 620). Methylharnstoff wird beim Erhitzen mit überschüssigem Phosgen auf 100° in N.N'-Dimethyl-isocyanursäure (Syst. No. 3889) übergeführt, während beim Erhitzen mit der berechneten Menge Phosgens auf 100° Carbonyl-bis-methylharnstoff $CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$ entsteht (E. FISCHER, FRANK, *B.* **30**, 2614). Bei 12—15-stündigem Erwärmen von Methylharnstoff mit Glycin auf 130—140° entsteht Methylhydantoin $CH_3\cdot N\langle{CO\cdot NH \atop CO\cdot CH_2}$ (Syst. No. 3587) (GUARESCHI, *B.* **25** Ref., 327).

Salze des Methylharnstoffs. $C_2H_6ON_2 + HNO_3$ (WURTZ, *C. r.* **32**, 416; *A.* **80**, 347). Krystalle. Schmilzt unter geringer Zersetzung bei 126—128° (FRANCHIMONT, *R.* **3**, 220). — Oxalat. Elektrische Leitfähigkeit: TRÜBSBACH, *Ph. Ch.* **16**, 715. — Chloracetat $C_2H_6ON_2 + 2CH_2Cl\cdot CO_2H$. Fächerförmige Krystalle (aus Äther-Ligroin). F: ca. 29—30° (BAUM, *B.* 41, 528). — Cyanacetat $C_2H_6ON_2 + NC\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Krystallinisch. F: 41° bis 41,5° (BAUM, *B.* **41**, 528). — Bis-cyanacetat $C_2H_6ON_2 + 2NC\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Strahlig-blättrige Krystalle. Sintert bei ca. 50°. F: 54—56,5°. Sehr leicht löslich in organischen Mitteln (BAUM, *B.* **41**, 529).

Kohlensäure-bis-methylamid, N.N'-Dimethyl-harnstoff, symm. Dimethylharnstoff $C_3H_8ON_2 = CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus Methylisocyanat und Methylamin (WURTZ, *C. r.* **32**, 415; *A.* **80**, 347). Aus Methylisocyanat und Wasser (WU., *C. r.* **27**, 242; *A.* **71**, 329;

A. ch. [3] **42**, 61). Aus Phosgen in Benzol mit Methylamin bei Gegenwart von Alkali (MARCKWALD, *B.* **23**, 3207). Beim Behandeln von N.N'-Dimethyl-parabansäure (Syst. No. 3614) mit Alkalien oder Barytwasser (MALY, HINTEREGGER, *M.* **2**, 91; BEHREND, FRICKE, *A.* **327**, 262). — Rhombische (MEZ, *Z. Kr.* **35**, 249) Prismen (aus Chloroform + Äther). D: 1,142 (MEZ). F: 100° (DEGNER, v. PECHMANN, *B.* **30**, 651). F: 102,5°; Kp: 268—270° (WU., *Répertoire de chimie pure* **4**, 200; *J.* **1862**, 361). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (MEZ; vgl. WU., *C. r.* **32**, 416; *A.* **80**, 347). — Beim Einleiten von Chlor in die gesättigte wäßr. Lösung von N.N'-Dimethyl-harnstoff entsteht N.N'-Dichlor-N.N'-dimethyl-harnstoff (CHATTAWAY, WÜNSCH, *Soc.* **95**, 131). N.N'-Dimethyl-harnstoff wird durch Kali in Methylamin und Kohlensäure zerlegt (WU., *C. r.* **32**, 416; *A.* **80**, 348). Wird durch salpetrige Säure in N-Nitroso-N.N'-dimethyl-harnstoff (S. 85) übergeführt (BAYER & Co., D. R. P. 189843; *C.* **1907** II, 2005). Löst sich in höchst konz. Salpetersäure unter Bildung von Methylammoniumnitrat, CO_2 und N_2O (FRANCHIMONT, *R.* **3**, 222). Liefert mit Glyoxal Tetramethylacetylendiurein (Syst. No. 4132) (FR., KLOBBIE, *R.* **7**, 248). Gibt beim Kochen mit Benzil und alkoholischem Kali 4.5-Dioxy-1.3-dimethyl-4.5-diphenyl-dihydroglyoxalon (Syst. No. 3636) (BILTZ, RIMPEL, *B.* **41**, 1392). Liefert mit Benzil bei 205° Dimethyl-diphenyl-hydantoin $\begin{array}{l}(C_6H_5)_2C-N(CH_3)\\ \quad OC-N(CH_3)\end{array}\!\!>\!CO$ (Syst. No. 3595) (BILTZ, *B.* **41**, 170, 1379). Die gleiche Verbindung bildet sich aus N.N'-Dimethyl-harnstoff und Benzilsäure bei 210° (ANGELI, *R. A. L.* [5] **17** I, 313). N.N'-Dimethyl-harnstoff liefert mit Benzoin und Eisessig bei 140—150° 1.3-Dimethyl-4.5-diphenylglyoxalon (Syst. No. 3572) (BILTZ, *B.* **40**, 4803). Reagiert mit Malonsäure und Phosphoroxychlorid unter Bildung von N.N'-Dimethyl-barbitursäure (Syst. No. 3615) (MULDER, *B.* **12**, 467). Gibt beim Erwärmen mit Cyanessigsäure und Essigsäureanhydrid N.N'-Dimethyl-N-cyanacetyl-harnstoff (BAUM, *B.* **41**, 530; BAYER & Co., D. R. P. 175415; *C.* **1906** II, 1590). Liefert mit Cyanessigsäure und Phosphoroxychlorid in Pyridin unter Kühlung 2.6-Dioxo-4-imino-1.3-dimethyl-pyrimidin-hexahydrid (Syst. No. 3615) (W. TRAUBE, *B.* **33**, 3052). Diese Verbindung entsteht auch aus N.N'-Dimethyl-harnstoff und Cyanessigester mittels Natriumamids (MERCK, D. R. P. 165561; *C.* **1906** I, 300). Aus N.N'-Dimethylharnstoff und Cyanacetylchlorid entsteht N.N'-Dimethyl-N-cyanacetyl-harnstoff (MULDER, *B.* **12**, 466, 467).

$C_3H_8ON_2 + HNO_3$. Zerfließliche Krystalle (WURTZ, *C. r.* **32**, 416; *A.* **80**, 348; *Répertoire de chimie pure* **4**, 201; FR.). F: ca. 65° (FR.).

Glykose-methylureid $C_8H_{16}O_6N_2 = CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot N{:}CH\cdot[CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Glykose und Methylharnstoff bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure (SCHOORL, *R.* **22**, 64). — F: 126° (Zers.). $[\alpha]_D^{20}$: —30,3° in 5%iger wäßr. Lösung.

N-Methyl-N'-acetyl-harnstoff $C_4H_8O_2N_2 = CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch kurzes Kochen von Methylharnstoff mit Essigsäureanhydrid (HOFMANN, *B.* **14**, 2735). Bei Einw. von Acetylurethan auf Methylamin in wäßr. und alkoholischer Lösung (YOUNG, CLARK, *Soc.* **73**, 364). Durch Erwärmen äquimolekularer Mengen von N-Brom-acetamid (Bd. II, S. 181) und Acetamid mit Natronlauge (HO., *B.* **15**, 409). Methylacetylharnstoff entsteht daher auch durch gelindes Erwärmen eines Gemenges von 2 Mol.-Gew. Acetamid und 1 Mol.-Gew. Brom mit Kalilauge (HO., *B.* **14**, 2725). Aus Natrium-acetamid und N-Brom-acetamid beim Erwärmen in alkoholischer Lösung (TITHERLEY, *Soc.* **79**, 398). Entsteht neben vielen anderen Produkten beim Kochen von N-Brom-acetamid mit Wasser (HO., *B.* **15**, 412). Durch Einw. von Methylisocyanat auf N-Chlor-acetamid bei Gegenwart von Alkali (STIEGLITZ, EARLE, *Am.* **30**, 419). Entsteht neben anderen Produkten beim Behandeln von „1.4-Dimethyluracil" (Syst. No. 3588) (BEHREND, DIETRICH, *A.* **309**, 272) oder 2.5.6-Trioxo-1.4-dimethylpyrimidin-hexahydrid (Syst. No. 3616) (B., HUFSCHMIDT, *A.* **343**, 159) mit Permanganat. — *Darst.* Man löst 10 Tle. (höchstens 100 g) Acetamid in 13,5 Tln. Brom und fügt zur abgekühlten Lösung allmählich 10%ige Natronlauge, bis die Lösung gelb wird. Dann erwärmt man gelinde auf dem Wasserbade und fährt mit dem Zusatz der Natronlauge fort, bis die gelbgewordene Lösung sich beim Stehen nicht mehr rötet. Man verdunstet die nunmehr farblose Lösung und krystallisiert die ausgeschiedenen Krystalle aus Wasser um (HO., *B.* **14**, 2725).

Monoklin-prismatische (HAUSHOFER, *Z. Kr.* **7**, 290; *J.* **1882**, 365; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 551) Krystalle (aus siedendem Wasser). F: 180° (HO., *B.* **14**, 2726), 179—180° (Y., C.), 178° (TI.). Mäßig löslich in kaltem Wasser, reichlich in heißem, weniger in Alkohol und noch weniger in Äther (HO., *B.* **14**, 2726). — Entwickelt wenige Grade oberhalb des Schmelzpunktes Methylisocyanat, bei weiterem Erhitzen entstehen CO_2 und NH_3, dann Methylamin sowie Acetamid, Methylacetamid, N.N'-Dimethyl-isocyanursäure und wenig N.N'.N''-Trimethylisocyanursäure (Syst. No. 3889) (HO., *B.* **14**, 2727). Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 150° in Essigsäure, Methylamin, Kohlendioxyd und Ammoniak (HO., *B.* **14**, 2727). Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure bilden sich Methandisulfonsäure (Bd. I, S. 579), Essigsäure, Methylamin, CO_2 und NH_3 (HO., *B.* **14**, 2733). Kochende konz. Salzsäure spaltet in Essig-

säure und Methylharnstoff; diese Zerlegung erfolgt noch leichter durch Kochen mit konz. Salpetersäure (Ho., *B.* **14**, 2734). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid werden Methyldiacetamid, Diacetamid, Methylisocyanat und CO_2 gebildet (Ho., *B.* **14**, 2730). Beim Kochen mit Anilin werden N.N'-Diphenyl-harnstoff, Acetanilid, Methylamin und NH_3 erhalten (Ho., *B.* **14**, 2735).

N-Methyl-N'-chloracetyl-harnstoff $C_4H_7O_2N_2Cl = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Methylharnstoff und Chloracetylchlorid (Frerichs, *Ar.* **237**, 295). Aus Methylcyanamid und Chloressigsäure (Bayer & Co., D. R. P. 167138; *C.* **1906** I, 797). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 205° unter Zersetzung (Fr.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heißem Alkohol, fast unlöslich in Wasser (Fr.).

N-[Methylcarbaminyl]-oxamidsäure, Oxalsäure-mono-[ω-methyl-ureid], ω-Methyl-oxalursäure $C_4H_6O_4N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2H$ [1]). *B.* Entsteht neben anderen Produkten durch Oxydation sowohl des „1.4-" als auch des „3.4-Dimethyl-uracils" (Syst. No. 3588) mit Permanganat (Behrend, Dietrich, *A.* **309**, 270, 272; Be., Hufschmidt, *A.* **343**, 162). Bei der Oxydation von „1.3.4-Trimethyl-uracil" (Syst. No. 3588) mit 5%iger Permanganatlösung, neben anderen Produkten (Behrend, Fricke, *A.* **327**, 259). Entsteht neben N-Methyl-N'-acetyl-harnstoff durch Oxydation von 2.5.6-Trioxo-1.4-dimethyl-hexahydropyrimidin (Syst. No. 3616) mit Permanganat (Be., Fr., *A.* **327**, 265; Be., H., *A.* **343**, 159). — Prismen (aus heißem Wasser), wahrscheinlich triklin (Breusing, *A.* **323**, 167). Schmilzt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 180° und 190° (unter Zersetzung) (Be., D.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser (Be., D.). — Zerfällt sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung (besonders mit Barytwasser) in Oxalsäure und Methylharnstoff (Be., D.).

N-Methyl-N'-cyanacetyl-harnstoff $C_5H_7O_2N_3 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus Cyanessigsäure und Methylharnstoff in Gegenwart von Essigsäureanhydrid (Baum, *B.* **41**, 530) oder von Propionsäureanhydrid (Bayer & Co., D. R. P. 175415; *C.* **1906** II, 1590). Eine Mischung von je 10 g Cyanessigsäure und Methylharnstoff wird mit 20 g Pyridin bis zur Lösung erwärmt, dann abgekühlt und tropfenweise unter stetigem Schütteln mit 10 g Phosphoroxychlorid versetzt (W. Traube, *B.* **33**, 3047; D. R. P. 117922; *C.* **1901** I, 548). Aus Cyanessigsäure und Methylcyanamid in Äther (Baum, *B.* **41**, 525; Bayer & Co., D. R. P. 167138; *C.* **1906** I, 797). — Farblose Nadeln (aus heißem Wasser). F: 205° (W. Tr., D. R. P. 117922; *C.* **1901** I, 548), 206° (B. & Co., D. R. P. 167138; *C.* **1906** I, 797). — Wird leicht in 2.4-Dioxo-6-imino-1-methyl-pyrimidin-hexahydrid (Syst. No. 3615) umgelagert, so durch Alkalien (W. Tr., *B.* **33**, 3047; B. & Co., D. R. P. 167138; *C.* **1906** I, 797) oder glatter durch Ammoniak, Magnesia oder die Alkalisalze der nicht flüchtigen schwachen Säuren (Baum, *B.* **41**, 535).

Succinamidsäure-methylureid, Methylsuccinursäureamid $C_6H_{11}O_3N_3 = H_2N \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ oder $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ s. S. 77.

N-Methyl-N'-[diäthylcyanacetyl]-harnstoff $C_9H_{15}O_2N_3 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C(CN)(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diäthylcyanessigester, Methylharnstoff und Natriumäthylat in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur (Conrad, Zart, *A.* **340**, 344). — Blättchen (aus Alkohol oder Benzol). F: 153°. — Beim Erhitzen mit Natriumäthylat auf 50—60° entsteht 2.4-Dioxo-6-imino-1-methyl-5.5-diäthyl-pyrimidin-hexahydrid (Syst. No. 3618), bei 120—130° bilden sich Kohlensäure, Methylamin und Diäthylcyanacetamid.

N-Methyl-N'-carbaminyl-harnstoff, Allophansäure-methylamid, ω-Methylbiuret $C_3H_7O_2N_3 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von ω-Nitroso-ω.ω'-dimethyl-carbonyldiharnstoff (S. 85) mit Wasser, neben N-Methyl-isocyanursäure (Syst. No. 3889) (E. Fischer, Frank, *B.* **30**, 2617). — Glänzende Krystalle (aus Wasser), kugelig vereinigte Spieße oder Plättchen (aus Alkohol). F: 165—166° (korr.). Löslich in 8 Tln. siedendem Wasser, ziemlich schwer in Essigester. — Die wäßr. alkalische Lösung gibt mit Cuprisalzen eine stark blaue Färbung, die bei Anwendung von nur wenig Kupfersalz ins Rötlichviolette spielt. — Die Nitrosoverbindung bildet mikroskopische, zu Büscheln vereinigte Blättchen oder Spieße, die gegen 135° unter lebhafter Zersetzung schmelzen.

Carbonyl-bis-methylharnstoff, ω.ω'-Dimethyl-carbonyldiharnstoff $C_5H_{10}O_3N_4 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von bei —10° gesättigter Salzsäure auf Theobromursäureäthylester (Syst. No. 4136, bei Theobromin) (E. Fischer, Frank, *B.* **30**, 2613). Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Phosgen auf 2 Mol.-Gew. Methylharnstoff bei 100° (F., F.). — Körniges Krystallpulver (aus heißem Wasser). F: 199—200° (korr.). Löslich in ca. 20 Tln. Wasser von 100° bezw. in ca. 80 Tln. Wasser von Zimmertemperatur, schwerer

[1]) Die Konstitution der Methyloxalursäure ist nach dem für die 4. Auflage geltenden Literatur-Schlußtermin (1. I. 1910) durch Behrend (*B.* **52** 424) festgestellt worden.

löslich in Alkohol und Chloroform, sehr wenig in Äther und Benzol, unverändert löslich in kaltem verdünntem Alkali. Beim Kochen mit starken Alkalien entsteht N-Methyl-isocyanursäure (Syst. No. 3889). Eine alkalische Lösung von Carbonyl-bis-methylharnstoff gibt mit Kupfersulfat keine Färbung, sondern Abscheidung von $Cu(OH)_2$.

N-Methyl-N'-thiocarbaminyl-harnstoff, Thioallophansäure-methylamid, ω-Methyl-thiobiuret $C_3H_7ON_3S = CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Man versetzt Natriumcyanamid, verteilt in absolutem Alkohol, mit Methylisocyanat, löst nach 24 Stunden das entstandene Natriumsalz in Wasser, fügt 1 Mol.-Gew. NH_4Cl hinzu, versetzt mit konz. Ammoniak und leitet unter Erwärmen H_2S ein (HECHT, *B.* **25**, 750). — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Schäumen bei 194°. Leicht löslich in heißem Wasser. Schmeckt intensiv bitter.

N-Methyl-N'-[methylxanthogenacetyl]-harnstoff $C_6H_{10}O_3N_2S_2 = CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CS\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Methyl-N'-chloracetyl-harnstoff und methylxanthogensaurem Kalium in siedender alkoholischer Lösung (FRERICHS, RENTSCHLER, *Ar.* **244**, 79). — Farblose Blättchen (aus Alkohol). F: 176°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Wasser und Äther.

N-Methyl-N'-[äthylxanthogenacetyl]-harnstoff $C_7H_{12}O_3N_2S_2 = CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-Methyl-N'-chloracetyl-harnstoff und äthylxanthogensaurem Kalium in siedender alkoholischer Lösung (F., R., *Ar.* **244**, 80). — Blättchen. F: 185°.

N-Methyl-N'-[propylxanthogenacetyl]-harnstoff $C_8H_{14}O_3N_2S_2 = CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CS\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Methyl-N'-chloracetyl-harnstoff und propylxanthogensaurem Kalium (F., R., *Ar.* **244**, 80). — Farblose Nadeln. F: 175—176°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Wasser und Äther.

Thiodiglykolsäure-bis-[ω-methyl-ureid] $C_8H_{14}O_4N_4S = (CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2)_2S$. *B.* Aus N-Methyl-N'-chloracetyl-harnstoff und Kaliumhydrosulfid (FRERICHS, *Ar.* **237**, 304). — Amorph. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol.

N-Methyl-N'-[selencyan-acetyl]-harnstoff $C_5H_7O_2N_3Se = CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot Se\cdot CN$. *B.* Aus N-Methyl-N'-chloracetyl-harnstoff und Selencyankalium in alkoholischer Lösung (FRERICHS, *Ar.* **241**, 190). — Schwach gelblich gefärbte Nadeln. F: 148—149° (Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, weniger in Äther.

Diselendiglykolsäure-bis-[ω-methyl-ureid] $C_8H_{14}O_4N_4Se_2 = CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot Se\cdot Se\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von N-Methyl-N'-[selencyan-acetyl]-harnstoff (s. o.) mit Wasser oder durch Erhitzen desselben über den Schmelzpunkt (in Gegenwart von Anilin) (FRERICHS, *Ar.* **241**, 190). — Nadeln. F: 183—184°. Schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther, leichter löslich in Eisessig.

Mesoxalsäure-mono-[methylureid], N-Methyl-alloxansäure $C_5H_6O_5N_2 = H_2N\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CO\cdot CO_2H$ oder $CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot CO_2H$ s. S. 81.

Methylcyanamid $C_2H_4N_2 = CH_3\cdot NH\cdot CN$ bezw. $CH_3\cdot N:C:NH$. Zur Konstitution vgl. PALAZZO, SCELSI, *G.* **38** I, 679. — *B.* Aus Chlorcyan und Methylamin in ätherischer Lösung, neben symm. Dimethylguanidin (KAESS, GRUSZKIEWICZ, *B.* **35**, 3599; vgl. CAHOURS, CLOËZ, *C. r.* **38**, 356; *A.* **90**, 95). Aus Bromcyan und Methylamin in Äther (BAUM, *B.* **41**, 524). Entsteht in erster Reaktionsphase bei der Entschwefelung von Methylthioharnstoff mit Bleioxyd, Quecksilberoxyd (HOFMANN, *B.* **3**, 265; **18**, 2785) oder Silberoxyd (BERNTHSEN, KLINGER, *B.* **11**, 493). — *Darst.* Aus Methylamin, Kaliumcyanid und Brom im Essigester + wenig Wasser bei 0° (Mc KEE, *Am.* **36**, 211). — Läßt sich bei Zimmertemperatur längere Zeit aufbewahren; bei ca. 60° erfolgt heftige Umlagerung in Trimethylisomelamin $CH_3\cdot N\!<\!\begin{smallmatrix}C(:NH)\cdot N(CH_3)\\C(:NH)\cdot N(CH_3)\end{smallmatrix}\!>\!C:NH$ (Syst. No. 3889) (BAUM, *B.* **41**, 524, 525 Anm.). Geht beim Stehen der wäßr. oder alkoholischen Lösung, zumal in der Hitze in Trimethylisomelamin über (BAUMANN, *B.* **6**, 1372). Liefert mit Cyanessigsäure in Äther N-Methyl-N'-cyanacetyl-harnstoff und cyanessigsauren Methylharnstoff (BAUM, *B.* **41**, 525; BAYER & Co., D. R. P. 167138; *C.* **1906** I, 797).

Methylguanidin $C_2H_7N_3 = CH_3\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$ bezw. $CH_3\cdot N:C(NH_2)_2$. *V.* Im faulenden Pferdefleisch (BRIEGER, Untersuchungen über Ptomaine, 3. Tl. [Berlin 1886], S. 34). In Kulturen von Kommabazillen auf Rindfleisch (BR., *Berl. klin. Wochenschr.* **1887**, 819). In Kaninchen, die an Blutvergiftung verendet sind (HOFFA, *Sitzungsber. d. physik.-med. Gesellsch. Würzburg* **1889**, 101). Im lebenden Muskel (KRIMBERG, *H.* **48**, 417). Im LIEBIGschen Fleischextrakt (KUTSCHER, *C.* **1905** II, 1549; GULEWITSCH, *H.* **47**, 471). Ist ein regelmäßiger Bestandteil des Harnes von Mensch, Pferd und Hund (ACHELIS, *C.* **1906** II, 1445; *H.* **50**, 10; vgl. KUTSCHER, LOHMANN, *H.* **49**, 86).

B. Man erhitzt äquimolekulare Mengen von salzsaurem Methylamin und von Cyanamid in alkoholischer Lösung auf 60—70° (TATARINOW, *J.* **1879**, 333; vgl. ERLENMEYER, *B.* **3**, 896). Aus Methylcyanamid und Ammoniumchlorid (TAWILDAROW, *B.* **5**, 477). Entsteht neben N.N'-Dimethyl-guanidin aus Guanidin und CH_3I in methylalkoholischer Lösung im Druckrohr bei 100° (SCHENCK, *Ar.* **247**, 470), sowie aus schwefelsaurem Guanidin und Dimethylsulfat bei 100° (SCH., *Ar.* **247**, 479). Aus S-Äthyl-isothioharnstoff-Hydrobromid (Bd. III, S. 193) und überschüssiger 33%iger Methylaminlösung (WHEELER, JAMIESON, *C.* **1908** I, 1468). Beim Auflösen von N-Methyl-S-äthyl-isothioharnstoff-Hydrobromid (S. 71) in konz. wäßr. Ammoniak (WH., JA.). Beim Kochen von Kreatin $H_2N\cdot C(:NH)\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Syst. No. 364) mit Wasser und Quecksilberoxyd (DESSAIGNES, *C. r.* **38**, 839; *A.* **92**, 407) oder mit verdünnter Schwefelsäure und Bleisuperoxyd (D., *C. r.* **41**, 1259; *A.* **97**, 340). Durch Oxydation von Kreatinin $CH_3\cdot N\!<\!\begin{matrix}C(:NH)\cdot NH\\ CH_2 \text{———} CO\end{matrix}$ (Syst. No. 3587) mit Permanganat in alkalischer Lösung bei 50—60° (NEUBAUER, *A.* **119**, 46). Beim Behandeln von Methylglykocyamidin $CH_3\cdot N:C\!<\!\begin{matrix}NH\cdot CH_2\\ NH\cdot CO\end{matrix}$ (Syst. No. 3587) mit Kaliumpermanganat (SCHENCK, *Ar.* **247**, 490). Bei der Oxydation von 1.7-Dimethyl-6-oxy-2-amino-purin durch Natriumchlorat und Salzsäure (E. FISCHER, *B.* **30**, 2414). — Isolierung aus Fleischextrakt: ENGELAND, *C.* **1909** I, 566. Isolierung aus Harn: ENGELAND, *H.* **57**, 53.

Zerfließliche, stark alkalische Masse. Die wäßr. Lösung löst Silberoxyd und Silberchlorid; gibt mit Aluminiumsulfat und Eisenchlorid Niederschläge, die sich im Überschuß der Base lösen (D., *C. r.* **38**, 840; *A.* **92**, 408). Entwickelt beim Erhitzen mit Kali NH_3 und Methylamin (D., *C. r.* **41**, 1258; *A.* **97**, 339). Reduziert leicht $KMnO_4$ (TAT.). Beim Kochen seines Carbonats mit Acetylaceton in absolutem Alkohol entsteht 2-Methylimino-4.6-dimethyl-pyrimidin-dihydrid (Syst. No. 3565) (MAJIMA, *B.* **41**, 184). Durch 6-stündiges Erhitzen der freien Base mit Diäthylmalonsäurediäthylester in absolutem Alkohol in Gegenwart von Natriumäthylat auf 100—110° entsteht 4.6-Dioxo-2-methylimino-5.5-diäthyl-pyrimidin-hexahydrid (Syst. No. 3618) (WOLFES, D. R. P. 175592; *C.* **1906** II, 1696; MA.). Liefert beim Erhitzen mit Chloressigsäure und Wasser auf 120° eine Verbindung $C_4H_{11}O_3N_3$ (s. u.) (HUPPERT, *B.* **4**, 879). Durch Erhitzen von kohlensaurem Methylguanidin mit Acetessigester (verdünnt mit absolutem Alkohol) auf 105—110° entstehen 6-Oxo-2-imino-1.4-dimethyl-pyrimidin-tetrahydrid und 6-Oxo-2-methylimino-4-methyl-pyrimidin-tetrahydrid (Syst. No. 3588) (MA., *B.* **41**, 179).

Methylguanidin ist giftig (BAUMANN, GERGENS, *Pflügers Arch. d. Physiol.* **12**, 213; BRIEGER, Untersuchungen über Ptomaine, 3. Tl. [Berlin 1886], S. 38).

Mikrochemischer Nachweis des Methylguanidins: BOLLAND, *M.* **29**, 981.

Salze. Nitrat. F: 150° (GUL.). — Oxalat $2C_2H_7N_3 + C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser (D., *C. r.* **38**, 840; *A.* **92**, 408). — Pikrat s. Syst. No. 523. — Pikrolonat s. Syst. No. 3561. — $C_2H_7N_3 + HCl + AuCl_3$. Rhombische (HAUSHOFER, *Z. Kr.* **3**, 76; *J.* **1878**, 351) säulenförmige, dunkelgelbe Krystalle. Läßt sich aus verdünnter Chlorwasserstoffsäure umkrystallisieren; F: 198° (BRIEGER, Untersuchungen über Ptomaine, 3. Tl. [Berlin 1886], S. 34), 198—200° (SCH., *Ar.* **247**, 489). Leicht löslich in Äther, schwerer in Wasser und Alkohol, sehr zersetzbar (TAT.). — $2C_2H_7N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Monoklin prismatische (KOBELL, *B.* **3**, 896; HAUSHOFER, *Z. Kr.* **3**, 75; *J.* **1878**, 351; **1879**, 333; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 572) dunkelgelbe bis hyazinthrote Prismen (D., *C. r.* **38**, 840; *A.* **92**, 408) oder Tafeln (HAUSH.; SCH., *Ar.* **247**, 489). F: 194—195° (SCH.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol; 100 Tle. Wasser von 18—19° lösen 14,3 Tle. Salz (TAT.).

Verbindung $C_4H_{11}O_3N_3$. Zur Konstitution vgl. auch RAMSAY, *B.* **41**, 4386. — *B.* Beim Erhitzen einer wäßr. Lösung von chloressigsaurem Methylguanidin auf 120°; man kocht das Produkt mit $Pb(OH)_2$ und entfernt das gelöste Blei durch H_2S (HUPPERT, *B.* **4**, 879). — Täfelchen. Sehr leicht löslich in Wasser. Reagiert neutral. — $C_4H_{11}O_3N_3 + HCl$. *B.* Aus der Verbindung $C_4H_{11}O_3N_3$ und Chlorwasserstoff (H.). Verliert beim Erhitzen im Chlorwasserstoffstrome auf 100° $^1/_2 H_2O$. — $2C_4H_{11}O_3N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Prismen.

N.N'-Dimethyl-guanidin $C_3H_9N_3 = (CH_3\cdot NH)_2C:NH$. *B.* Aus Guanidin und Methyljodid in methylalkoholischer Lösung im Einschlußrohr bei 100°, neben Methylguanidin (SCHENCK, *Ar.* **247**, 470). Beim Erhitzen von schwefelsaurem Guanidin mit Dimethylsulfat im Rohr, neben anderen methylierten Guanidinen (SCHENK, *Ar.* **247**, 479). Entsteht neben Methylcyanamid durch Einleiten von gasförmigem Chlorcyan und Methylamin in absoluten Äther unter Kühlung (KAESS, GRUSZKIEWICZ, *B.* **35**, 3599). Durch Erhitzen von Jodcyan mit 3 Mol.-Gew. Methylamin in 10%iger alkoholischer Lösung im Rohr auf 100° (SCH., *Ar.* **247**, 493; vgl. ERLENMEYER, *B.* **14**, 1868). Aus konz. Methylamin-Lösung und N-Methyl-S-äthyl-isothioharnstoff-Hydrobromid (S. 71) (WHEELER, JAMIESON, *C.* **1908** I, 1468). — Nitrat. Nadeln (SCH.). — $C_3H_9N_3 + 2HCl$. Zerfließliche Nadeln ohne scharfen

Schmelzpunkt (E.; K., G.; SCH.). — Pikrat s. Syst. No. 523. — $C_3H_9N_3 + HCl + AuCl_3$. Monoklin prismatische (HAUSHOFER, *Z. Kr.* 7, 285; *J.* 1882, 365; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 573) Tafeln. F: 122° (SCH.). — $2C_3H_9N_3 + 2HCl + PtCl_4$ (E.). Triklin pinakoidale (HA., *Z. Kr.* 6, 130; *J.* 1881, 329; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 574) Krystalle. F: 197° (SCH.).

ω-Methyl-biguanid $C_3H_9N_5 = CH_3\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Das Kupfersalz entsteht beim Erwärmen von Dicyandiamid mit einer Lösung von Kupferhydroxyd in Methylamin; die freie Base wird aus dem Sulfat durch Baryt abgeschieden (REIBENSCHUH, *M.* 4, 388, 392). — Zäher Sirup. Starke zweisäurige Basis (R.). Zieht Kohlensäure an (R.). Beim Kochen mit Barytwasser entstehen Methylguanidin (?), Guanidin, Methylharnstoff, Harnstoff und Methylamin (EMICH, *M.* 12, 12).

$Cu(C_3H_8N_5)_2 + 3^1/_2 H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). Tief rosenrote Nadeln (aus heißem Wasser). Ziemlich löslich in kaltem Wasser (R.). — $2C_3H_9N_5 + H_2SO_4$. Kurze Prismen. Leicht löslich in Wasser (R.). — $Cu(C_3H_8N_5)_2 + H_2SO_4 + 2^1/_2 H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Pfirsichblütrote Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser (R.). — $C_3H_9N_5 + H_2SO_4$ (über H_2SO_4 getrocknet). Seidenglänzende strahlige Masse. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (R.). — $C_3H_9N_5 + H_2SO_4 + 1^1/_2 H_2O$. Krystalle (E.).

Kohlensäure-methylamid-hydroxylamid, N′-Oxy-N-methyl-harnstoff $C_2H_6O_2N_2 = CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot OH$. *B.* Aus Methylisocyanat und Hydroxylamin bei gewöhnlicher Temperatur (FRANCESCONI, PARROZZANI, *G.* 31 II, 343). — Tafeln. F: 127° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwer in Äther. — Reduziert FEHLINGsche Lösung. Wird durch $FeCl_3$ blauviolett gefärbt.

Kohlensäure-methylamid-nitramid, N′-Nitro-N-methyl-harnstoff $C_2H_5O_3N_3 = CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot NO_2$. *B.* Entsteht in geringer Menge neben anderen Produkten bei der Einw. von Diazomethan auf Nitroharnstoff (DEGNER, v. PECHMANN, *B.* 30, 651). — Leicht lösliche Nadeln (aus Benzol). F: 105—106°. — Gibt mit $FeSO_4$ und H_2SO_4 die Nitraminreaktion. Beim Erwärmen mit Kali wird Methylamin abgespalten. — $KC_2H_4O_3N_3$. Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 145° (Zers.).

Thiokohlensäure-mono-methylamid, N-Methyl-thiocarbamidsäure $C_2H_5ONS = CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot SH$ bezw. $CH_3\cdot NH\cdot CS\cdot OH$ bezw. $CH_3\cdot N:C(OH)(SH)$. — Methylaminsalz $C_2H_5ONS + CH_5N$. *B.* Beim Einleiten von COS in die alkoholische Lösung von Methylamin (FREUND, ASBRAND, *A.* 285, 173). — Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 120—121°. Äußerst löslich in Wasser, weniger in Alkohol. — Zersetzt sich an der Luft.

Thiokohlensäure-amid-methylamid, N-Methyl-thioharnstoff $C_2H_6N_2S = CH_3\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus Methylsenföl und wäßr. (ANDREASCH, *M.* 2, 277) oder alkoholischem (NÄF, *A.* 265, 113) Ammoniak. Aus rhodanwasserstoffsaurem Methylamin bei 130—150° (SALKOWSKI, *B.* 26, 2500). Durch Erhitzen von Methyldithiocarbamidsäuremethyl- oder äthylester mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (DELÉPINE, *C. r.* 134, 1222; *Bl.* [3] 27, 814). — Prismen. F: 118° (A.), 119° (DE.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther (A.). — Gibt mit feuchtem Silberoxyd Methylcyanamid (BERNTHSEN, KLINGER, *B.* 11, 493). Beim Erwärmen von Methylthioharnstoff mit α.β-Dichlor-äther und Wasser entsteht 2-Methylamino-thiazol $\begin{array}{l}CH_3\cdot NH\cdot C:N\cdot CH\\ \quad\quad S\text{——}CH\end{array}$ (Syst. No. 4272) (NÄF). Aus Methylthioharnstoff und Chloraceton entsteht 2-Methylamino-4-methyl-thiazol (TRAUMANN, *A.* 249, 43; YOUNG, CROOKES, *Soc.* 89, 68). Analog reagiert ω-Brom-acetophenon (TR.). Beim Einleiten von Dicyan in die alkoholische Lösung von Methylthioharnstoff entsteht Methylthioparabansäurediimid $SC\begin{array}{l}\diagup N(CH_3)-C:NH\\ \diagdown NH\text{——}C:NH\end{array}$, das beim Erhitzen mit konz. Chlorwasserstoffsäure Methylthioparabansäure (Syst. No. 3614) liefert (ANDREASCH). Beim Kochen von Methylthioharnstoff mit Cyanessigester und alkoholischem Natriumäthylat entsteht 4-Oxo-6-imino-2-thio-1-methyl-pyrimidin-hexahydrid (Syst. No. 3615) (W. TRAUBE, WINTER, *Ar.* 244, 15; BAYER & Co., D. R. P. 156055; *C.* 1905 I, 58). — $C_2H_6N_2S + HI$. Blätter. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmilzt unter 100° (BE., K.). — $4C_2H_6N_2S + PtCl_2$. Tafeln (KURNAKOW, Ж. 25, 581; *J. pr.* [2] 50, 499).

Thiokohlensäure-bis-methylamid, N.N′-Dimethyl-thioharnstoff $C_3H_8N_2S = CH_3\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus Methylsenföl und Methylamin (ANDREASCH, *M.* 2, 277). Beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von methyldithiocarbamidsaurem Methylamin, erhalten aus Methylamin und Schwefelkohlenstoff in Alkohol (HOFMANN, *J. pr.* [1] 104, 81; SALKOWSKI, *B.* 24, 2729). Beim Erwärmen von Methyldithiocarbamidsäuremethylester oder -äthylester mit alkoholischem Methylamin auf 100° (DELÉPINE, *C. r.* 134, 1222; *Bl.* [3] 27, 814). Beim Erhitzen von Dimethylthiuramdisulfid $[CH_3\cdot NH\cdot CS\cdot S-]_2$ auf 100° (v. BRAUN, *B.* 35, 822). — Äußerst zerfließliche Tafeln (TRAUMANN, *A.* 249, 49). F: 51,5° (HECHT, *B.* 23,

286), 51—52° (DIXON, *Soc.* **63**, 328), 61° (FREUND, ASBRAND, *A.* **285**, 170), 62° (DE.). — Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Aceton, ziemlich schwer in Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol, sehr schwer in Ligroin (HE.). — Liefert bei der Destillation mit Phosphorpentoxyd Methylsenföl (HOFM.). Reagiert mit Dicyan entsprechend dem Monomethylthioharnstoff (S. 70) (A.). Geht bei der Einw. von überschüssigem Methylamin und Quecksilberoxyd in alkoholischer Lösung in N.N′.N″-Trimethyl-guanidin über (SCHENCK, *Ar.* **247**, 482). Gibt mit Chloraceton 2-Methylimino-3.4-dimethyl-thiazol-dihydrid $CH_3\cdot N:C\cdot N(CH_3)\cdot C\cdot CH_3$ / S — CH (Syst. No. 4272) (TRAUMANN, *A.* **249**, 49). Beim Erwärmen von Dimethylthioharnstoff mit α.β-Dichlor-äther und Wasser entsteht 2-Methylimino-3-methyl-thiazol-dihydrid (Syst. No. 4272) (NÄF, *A.* **265**, 114). — N.N′-Dimethyl-thioharnstoff liefert ein farbloses Chloroaurat vom Schmelzpunkt 108° und ein Nitroso-Derivat vom Schmelzpunkt 47° (FR., ASB.).

N-Methyl-N′-carbomethoxy-thioharnstoff, N-Methyl-thioallophansäure-methylester $C_4H_8O_2N_2S = CH_3\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Carbomethoxythiocarbimid (Bd. III, S. 174) und Methylamin (DORAN, *Soc.* **79**, 910). — Nadeln. F: 146°. Ziemlich löslich in heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, Benzol, Wasser. — Wird durch ammoniakalisches Silbernitrat leicht entschwefelt.

N-Methyl-N′-carbäthoxy-thioharnstoff, N-Methyl-thioallophansäure-äthylester $C_5H_{10}O_2N_2S = CH_3\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Carbäthoxythiocarbimid und Methylamin (DORAN, *Soc.* **69**, 330). — Prismen (aus Ligroin). F: 119—120°. Ziemlich leicht löslich in Benzol, Alkohol, Äther, Chloroform, schwer in Wasser und kaltem Ligroin.

N-Methyl-N′-cyan-thioharnstoff $C_3H_5N_3S = CH_3\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CN$. *B.* Die Natriumverbindung entsteht durch Zusatz von Methylsenföl zu einer alkoholischen Lösung von Natrium-cyanamid; sie liefert mit Säuren in wäßr. Lösung den freien N-Methyl-N′-cyan-thioharnstoff (WUNDERLICH, *B.* **19**, 449; HECHT, *B.* **25**, 752). — Krystalle. — Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser oder in Gegenwart freier Säure in Cyanamid und Methylsenföl (W.). — $NaC_3H_4N_3S$. Krystalle (W.).

Dithioallophansäure-methylamid, ω-Methyl-dithiobiuret $C_3H_7N_3S_2 = CH_3\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Man behandelt die Lösung der Natriumverbindung des N-Methyl-N′-cyan-thioharnstoffs (s. o.) in Wasser bei Gegenwart von NH_4Cl erst in der Kälte, dann bei Siedehitze mit NH_3 und H_2S (HECHT, *B.* **25**, 753). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung gegen 153°. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Eisessig und Aceton, schwerer in Chloroform und Benzol, unlöslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und Ligroin. — Zeigt die Biuretreaktion. Schmeckt intensiv bitter.

N.S-Dimethyl-N′-cyan-isothioharnstoff $C_4H_7N_3S = CH_3\cdot NH\cdot C(:N\cdot CN)\cdot S\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. WHEELER, JAMIESON, *Am. Soc.* **25**, 719. — *B.* Man vermischt vorsichtig äquimolekulare Mengen Methylsenföl und Natriumcyanamid in alkoholischer Lösung und verdampft das Gemisch mit 1 Mol.-Gew. Methyljodid zur Trockne (HECHT, *B.* **23**, 1658). — Blätter (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 194—195° (H.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer in Chloroform, sehr schwer in Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol, unlöslich in Ligroin (H.).

N-Methyl-S-äthyl-isothioharnstoff $C_4H_{10}N_2S = CH_3\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus N-Methyl-thioharnstoff und Äthyljodid (JOHNSON, HEYL, *Am.* **37**, 632). — Die Base ist nicht isoliert worden. — $C_4H_{10}N_2S + HI$. Dickes Öl, das im Vakuum über H_2SO_4 nach längerer Zeit erstarrt, aber an der Luft wieder zerfließt. Gibt mit Formylessigester in alkalischer Lösung 6-Oxo-2-äthylthio-1-methyl-pyrimidin-dihydrid (Syst. No. 3635) und reagiert entsprechend mit Acetessigester. — Pikrat s. Syst. No. 523.

N-Methyl-S-äthyl-N′-cyan-isothioharnstoff $C_5H_9N_3S = CH_3\cdot NH\cdot C(:N\cdot CN)\cdot S\cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. WHEELER, JAMIESON, *Am. Soc.* **25**, 719. — *B.* Aus der Natriumverbindung des N-Methyl-N′-cyan-thioharnstoffs und Äthyljodid in Alkohol (WUNDERLICH, *B.* **19**, 451). — Krystalle. F: 106°; leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol (WU.).

N-Methyl-S-propyl-N′-cyan-isothioharnstoff $C_6H_{11}N_3S = CH_3\cdot NH\cdot C(:N\cdot CN)\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. WHEELER, JAMIESON, *Am. Soc.* **25**, 719. — *B.* Analog dem N.S-Dimethyl-N′-cyan-isothioharnstoff (s. o.) (HECHT, *B.* **23**, 1659). — Blätter oder Nadeln (aus Wasser). F: 90,5° (H.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und in Ligroin, ziemlich schwer in Äther und Schwelkohlenstoff, leicht in Alkohol (H.).

N-Methyl-S-allyl-N′-cyan-isothioharnstoff $C_6H_9N_3S = CH_3\cdot NH\cdot C(:N\cdot CN)\cdot S\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. Zur Konstitution vgl. WH., J., *Am. Soc.* **25**, 719. — *B.* Analog dem N.S-Dimethyl-N′-cyan-isothioharnstoff (s. o.) (H., *B.* **23**, 1659). — Nadeln (aus Alkohol). F: 77,5° (H.).

Thiokohlensäure-methylamid-hydroxylamid, N'-Oxy-N-methyl-thioharnstoff $C_2H_6ON_2S = CH_3\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot OH$. *B.* Aus festem Hydroxylamin und Methylsenföl in ätherischer Lösung (KJELLIN, KUYLENSTJERNA, *A.* **298**, 120). — Sechsseitige Tafeln. Verpufft bei 101°. Sehr wenig löslich in Äther, leicht in Alkohol und Wasser. Mit $FeCl_3$ entsteht in wäßr. Lösung eine schmutzigviolette, in alkoholischer Lösung olivgrüne Färbung.

Thiokohlensäure-methylamid-hydrazid, N-Methyl-thiocarbamidsäure-hydrazid, 4-Methyl-thiosemicarbazid $C_2H_7N_3S = CH_3\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Beim Versetzen einer eiskalten Lösung von alkoholischem Hydrazinhydrat mit etwas weniger als 1 Mol.-Gew. Methylsenföl in Alkohol (PULVERMACHER, *B.* **27**, 622). — Krystalle (aus Alkohol). F: 137—138°. Löslich in warmem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Ligroin und Benzol. — Beim Kochen mit Acetylchlorid entsteht die Verbindung $CH_3\cdot N:C\langle{NH\cdot N \atop S—C\cdot CH_3}$ (Syst. No. 4544).

4-Methyl-1-formyl-thiosemicarbazid $C_3H_7ON_3S = CH_3\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot NH\cdot CHO$. *B.* Bei 1-stündigem Kochen von 4-Methyl-thiosemicarbazid mit absoluter Ameisensäure (PULVERMACHER, *B.* **27**, 623). — Atlasglänzende Stäbchen (aus Alkohol). F: 148° (FREUND, SCHWARZ, *B.* **29**, 2489). Löslich in warmem Wasser und Alkohol, unlöslich in Chloroform, Äther, Benzol und Ligroin. — Bei kurzem Erhitzen mit Acetylchlorid entsteht die Verbindung $CH_3\cdot N:C\langle{NH\cdot N \atop S—CH}$ (Syst. No. 4544) (P.; F., SCH.). Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt bildet sich Mercaptomethyltriazol $CH_3\cdot N\langle{CH : N \atop C(SH):N}$ (Syst. No. 3872) (F., SCH.). — Das Hydrochlorid schmilzt bei ca. 250° (F., SCH.).

Dithiokohlensäure-methylamid, N-Methyl-dithiocarbamidsäure $C_2H_5NS_2 = CH_3\cdot NH\cdot CS_2H$. *B.* Das Methylaminsalz entsteht aus wäßr. Methylamin und CS_2 in Alkohol (FREUND, ASBRAND, *A.* **285**, 175; vgl. HOFMANN, *J. pr.* [1] **104**, 81). Das Natriumsalz entsteht aus Methylamin und CS_2 in Natronlauge (DELÉPINE, *C. r.* **144**, 1126; *Bl.* [4] **3**, 641). — Weder Säure noch Salze sind isoliert. — Die Lösungen der Salze geben beim Erwärmen mit Schwermetallsalzen, insbesondere $HgCl_2$ (H., *B.* **1**, 172; *C. r.* **67**, 928; *Proc. Royal Soc. London* **17**, 70) oder basischem Bleiacetat (D.) Methylsenföl. Die alkoholische Lösung des Methylaminsalzes liefert, unter Druck erwärmt, N.N'-Dimethyl-thioharnstoff (H., *J. pr.* [1] **104**, 81; *J.* **1868**, 657). Das Methylaminsalz läßt sich in gut gekühlter Lösung unter geeigneten Bedingungen durch Bromwasser (F., A., *A.* **285**, 156, 176) oder durch Jod (v. BRAUN, *B.* **35**, 821) in Dimethylthiuramdisulfid (s. u.) überführen. Beim Versetzen der alkoholisch-wäßrigen Lösung mit Brom in Chloroform entsteht die Verbindung $CH_3\cdot N:C\langle{S——S \atop N(CH_3)\cdot CS}$ (Syst. No. 4445) (F., A., *A.* **285**, 175).

N-Methyl-dithiocarbamidsäure-methylester $C_3H_7NS_2 = CH_3\cdot NH\cdot CS_2\cdot CH_3$. Zur Konstitution s. DELÉPINE, *Bl.* [3] **27**, 816. — *B.* Aus äquimolekularen Mengen methyldithiocarbamidsaurem Methylamin und CH_3I (D., *Bl.* [3] **27**, 813; v. BRAUN, *B.* **35**, 3381). — Dicke Flüssigkeit. Erstarrt in verflüssigtem Methylchlorid (D.). Kp_{20}: 155—156° (v. B.). Besitzt keine basischen Eigenschaften (v. B.). Unlöslich in verdünnten Alkalien (D.). — Wird beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck vollständig in Methylsenföl und Methylmercaptan gespalten; bleibt beim Erhitzen unter Druck auf 150—160° unverändert (v. B.). Durch Erhitzen mit Ammoniak in alkoholischer Lösung auf 100° entsteht unter Abspaltung von Methylmercaptan Methylthioharnstoff; analog wirken Methyl- und Dimethylamin (D.).

Bis-[methylthiocarbaminyl]-disulfid, N.N'-Dimethyl-thiuramdisulfid $C_4H_8N_2S_4 = CH_3\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot S\cdot CS\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Bei allmählichem Eintragen (unter Umschütteln) von Bromwasser in das mit Äther überschichtete, gekühlte Gemisch aus wäßr. 33%iger Methylaminlösung, Schwefelkohlenstoff und Alkohol, das methyldithiocarbamidsaures Methylamin enthält (FREUND, ASBRAND, *A.* **285**, 176). Durch Zusatz von Jod zu einer eiskalten alkoholischen Lösung von 2 Mol.-Gew. Methylamin und 1 Mol.-Gew. Schwefelkohlenstoff (v. BRAUN, *B.* **35**, 821). — Mikroskopische Nadeln (aus Chloroform + Ligroin). Krystalle (aus Eisessig). F: 109° (Zers.) (F., A.), 102° (v. B., *B.* **35**, 821). Löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser und Ligroin (F., A.). In kaltem konz. alkoholischem Natriumäthylat mit rotgelber Farbe unter Bildung eines Salzes löslich (v. B., *B.* **35**, 826). — In verschlossenem Gefäße längere Zeit haltbar; zersetzt sich nach langem Stehen allmählich unter Auftreten von Senfölgeruch, rascher bei 100° einerseits unter Bildung von Schwefelwasserstoff, Schwefel und Methylsenföl, andrerseits von Schwefelkohlenstoff, Schwefel und N.N'-Dimethyl-thioharnstoff (v. B., *B.* **35**, 823). Zerfällt beim Kochen mit Wasser oder Alkohol in H_2S und Methylsenföl (F., A.). Gibt mit Brom in Chloroform das Tribromid der Ver-

bindung $CH_3\cdot N:C\langle{}^{S\,-\,-\,S}_{N(CH_3)\cdot CS}$ (Syst. No. 4445) (F., A.). Durch Einw. von Jod auf die alkoh. Lösung des Natriumsalzes entstehen Schwefel und Methylsenföl (v. B., *B.* **35**, 829). Bei der Einw. von Methylendijodid auf Dimethylthiuramdisulfid scheint eine Verbindung $C_5H_8N_2S_4 = {}^{S-C(:N:CH_3)-S}_{S-C(:N\cdot CH_3)-S}\rangle CH_2$ (F: 118°) zu entstehen (v. B., *B.* **36**, 2270). Dimethylthiuramdisulfid reagiert mit Isopropyljodid hauptsächlich unter Bildung von Diisopropyldisulfid und Methylsenföl (v. B., *B.* **36**, 2268). Bei der Einw. der alkoholisch-alkalischen Lösung auf Benzoylchlorid entsteht Benzoyldisulfid (v. B., *B.* **36**, 2272).

S.S'-Dimethyl-isothiuramdisulfid $C_4H_8N_2S_4 = [HN:C(S\cdot CH_3)\cdot S-]_2$ s. Bd. III, S. 221.

Kohlensäure-methylester-dimethylamid, N.N-Dimethyl-carbamidsäure-methylester, N.N-Dimethyl-urethylan $C_4H_9O_2N = (CH_3)_2N\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Chlorameisensäuremethylester und 33%igem wäßr. Dimethylamin (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* **8**, 299). — Pfefferminzartig riechende Flüssigkeit. Kp_{760}: 131°; D^{15}: 1,012 (F., K.). Mischbar mit kaltem und warmem Wasser (WILLSTÄTTER, *B.* **35**, 602). Reagiert neutral; mit Wasserdampf auch aus saurer Lösung flüchtig (W.). — Höchst konz. Salpetersäure erzeugt den Ester $CH_3\cdot N(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$ (F., K.).

Kohlensäure-äthylester-dimethylamid, N.N-Dimethyl-carbamidsäure-äthylester, N.N-Dimethyl-urethan $C_5H_{11}O_2N = (CH_3)_2N\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Dimethylamin und Chlorameisensäureäthylester (SCHREINER, *J. pr.* [2] **21**, 126; FRANCHIMONT, *R.* **3**, 222 Anm.). — Pfefferminzartig riechende Flüssigkeit. Kp: 139—140° (SCH.); Kp_{760}: 147°; D^{15}: 0,9725 (F.). — Löst sich in höchst konz. Salpetersäure unter Bildung von $CH_3\cdot N(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (F., KLOBBIE, *R.* **8**, 298). Liefert mit Ammoniak keinen N.N-Dimethyl-harnstoff (F.).

Kohlensäure-chlorid-dimethylamid, N.N-Dimethyl-carbamidsäure-chlorid, Chlorameisensäure-dimethylamid $C_3H_6ONCl = (CH_3)_2N\cdot COCl$. *B.* Beim Eintröpfeln einer auf 0° gekühlten Lösung von Dimethylamin in 20 Tln. Benzol, in eine unter 0° gekühlte Lösung von Phosgen in 13 Tln. Benzol (FRANCHIMONT, ROUFFAER, *R.* **13**, 333; vgl. MICHLER, ESCHERICH, *B.* **12**, 1163). Man leitet Phosgen über geschmolzenes Dimethylamin-hydrochlorid (HANTZSCH, SAUER, *A.* **299**, 85). — Erstarrt im Kältegemisch; schmilzt bei —33°; $Kp_{754,7}$: 167—167,5°; D^{15}: 1,174 (F., R.). D_4^{20}: 1,1678; $D_4^{22,1}$: 1,1657 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 388). Leicht löslich in CS_2, Äther, Benzol (M., E.). $n_\alpha^{22,1}$: 1,44904; $n_D^{22,1}$: 1,45196; $n_\gamma^{22,1}$: 1,46538 (BR.). — Gibt mit wäßr. Hydroxylamin bei 0° N'-Oxy-N.N-dimethyl-harnstoff (H., S.). Liefert beim Kochen der ätherischen Lösung mit Natriumdraht Tetramethyloxamid (F., R.). Wird von Wasser in Dimethylamin, Kohlendioxyd und Salzsäure zersetzt (M., E.; H., S.). Gibt, in Benzol gelöst, mit Dimethylamin Tetramethylharnstoff, mit Anilin N.N-Dimethyl-N'-phenyl-harnstoff (Syst. No. 1627) (M., E.).

Kohlensäure-amid-dimethylamid, N.N-Dimethyl-harnstoff, asymm. Dimethylharnstoff $C_3H_8ON_2 = (CH_3)_2N\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Kaliumcyanat und schwefelsaurem Dimethylamin (FRANCHIMONT, *R.* **2**, 122; **3**, 222). Aus Dimethylcyanamid und heißer Kalilauge (v. BRAUN, RÖVER, *B.* **36**, 1197). Aus O.N.N-Trimethyl-isoharnstoff beim Erwärmen mit Salzsäure oder Wasser (MC KEE, *Am.* **42**, 25). — Monoklin-prismatische (MEZ, *Z. Kr.* **35**, 248; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 550) Säulen (aus Alkohol oder $CHCl_3$). D: 1,255 (M.). F: 182° (FR., *R.* **2**, 122; FAWSITT, *Soc.* **87**, 496). Löslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr wenig in Äther (FR., *R.* **3**, 223). — Liefert mit konz. Salpetersäure Dimethylnitramin und CO_2 (FR., *R.* **3**, 224). Beim Einleiten von Chlor in die kalte wäßr. Lösung entsteht N'.N'-Dichlor-N.N-dimethyl-harnstoff (CHATTAWAY, WÜNSCH, *Soc.* **95**, 132). N.N-Dimethyl-harnstoff wird durch mehrtägiges Erhitzen mit verdünnter Salzsäure in CO_2, NH_3 und Dimethylamin zersetzt (FA.). Geschwindigkeit seiner Zersetzung beim Erhitzen in sauren und alkalischen Lösungen: FA. Beim Kochen von N.N-Dimethyl-harnstoff mit Essigsäureanhydrid entstehen Cyanursäure und N.N-Dimethyl-acetamid (VAN DER ZANDE, *R.* **8**, 233). N.N-Dimethylharnstoff gibt beim Erhitzen mit Benzil bis 195° Diphenylacetylendiurein $CO\langle{}^{NH\cdot C(C_6H_5)\cdot NH}_{NH\cdot C(C_6H_5)\cdot NH}\rangle CO$ (Syst. No. 4144) (BILTZ, *B*, **41**. 172), beim Kochen mit Benzoin und Eisessig Diphenylglyoxalon ${}^{C_6H_5\cdot C\cdot NH}_{C_6H_5\cdot C\cdot NH}\rangle CO$ (Syst. No. 3572) (BILTZ, *B.* **40**, 4804). — N.N-Dimethyl-harnstoff schmeckt sehr süß (FR., *R.* **2**, 122). — $C_3H_8ON_2 + HNO_3$. Krystalle. F: 101° (FR., *R.* **2**, 122). — Oxalat $C_3H_8ON_2 + C_2H_2O_4 + H_2O$. Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 105° (v. D. ZANDE, *R.* **8**, 224). — Pikrat s. Syst. No. 523.

Kohlensäure-methylamid-dimethylamid, N.N.N'-Trimethyl-harnstoff $C_4H_{10}ON_2$ $= (CH_3)_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus Methylcarbonimid und Dimethylamin in Äther (FRANCHIMONT, *R.* **3**, 226). — Sehr leicht zerfließliche, monoklin-prismatische (MEZ, *Z. Kr.* **35**, 250; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 551) Säulen (aus Äther). D: 1,19 (MEZ). F: 75,5°; $Kp_{764,5}$: 232,5° (korr.) (F.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas weniger in Äther und Benzol (F.). — Liefert mit höchst konz. Salpetersäure Dimethylnitramin, Methylamin und Kohlendioxyd (F.).

Kohlensäure-bis-dimethylamid, N.N.N'.N'-Tetramethyl-harnstoff $C_5H_{12}ON_2$ = $(CH_3)_2N\cdot CO\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus $(CH_3)_2N\cdot COCl$ und Dimethylamin in Benzol (MICHLER, ESCHERICH, *B.* **12**, 1164; vgl. F., *R.* **3**, 226 Anm., 229). — Flüssig. Kp_{766}: 177,5° (korr.) (F.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (M., E.). D^{15}: 0,972 (F.). Einfluß auf die elektrische Leitfähigkeit von Salzsäure: HANTZSCH, VOEGELEN, *B.* **34**, 3148. — Liefert mit höchst konz. Salpetersäure Dimethylnitramin, Dimethylamin und Kohlendioxyd (F.).

N.N-Dimethyl-N'-oxymethyl-harnstoff $C_4H_{10}O_2N_2 = (CH_3)_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus N.N-Dimethyl-harnstoff und Formaldehydlösung in Gegenwart von Baryt (EINHORN, HAMBURGER, *A.* **361**, 135). — Täfelchen (aus Alkohol); Nadeln (aus Essigester). F: 110°.

Bis-[N.N-dimethyl-ureido]-methan, Methylen-bis-[N.N-dimethyl-harnstoff] $C_7H_{16}O_2N_4 = (CH_3)_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus N.N-Dimethyl-harnstoff und Formaldehydlösung mittels verdünnter Chlorwasserstoffsäure (EINHORN, HAMBURGER, *A.* **361**, 136). — Prismen (aus Essigester + Chloroform). F: 183,5—184°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

Äthyliden-bis-[N.N-dimethyl-harnstoff] $C_8H_{18}O_2N_4 = (CH_3)_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Bei zweitägigem Stehen von gepulvertem N.N-Dimethyl-harnstoff mit Acetaldehyd (VAN DER ZANDE, *R.* **8**, 236). — Krystalle (aus Essigester). Schmilzt unter Bräunung bei 160°. Sehr leicht löslich in warmem Wasser, Alkohol und Essigester, weniger in Benzol, unlöslich in Äther.

N.N-Dimethyl-N'-[β.β.β-trichlor-α-oxy-äthyl]-harnstoff, Chloral-N.N-dimethyl-harnstoff $C_5H_9O_2N_2Cl_3 = (CH_3)_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH(OH)\cdot CCl_3$. *B.* Aus N.N-Dimethyl-harnstoff und Chloral in verdünnten wäßr. Lösungen (VAN DER ZANDE, *R.* **8**, 239). — Krystalle (aus Alkohol). F: 156°. Leicht löslich in Alkohol, wenig in Wasser und Äther.

Verbindung von N.N-Dimethyl-harnstoff mit Chloralhydrat (?) $C_5H_{11}O_3N_2Cl_3$ $= C_3H_8ON_2 + CCl_3\cdot CH(OH)_2$ (?). *B.* Entsteht in geringer Menge bei der Einw. von Chloral auf N.N-Dimethyl-harnstoff in konz. Lösungen, neben Chloral-N.N-dimethyl-harnstoff (V. D. ZANDE, *R.* **8**, 239). — F: 74°. Zersetzt sich an der Luft.

Glykose-N.N-dimethyl-ureid $C_9H_{18}O_6N_2 = (CH_3)_2N\cdot CO\cdot N:CH\cdot [CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Glykose und N.N-Dimethyl-harnstoff bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure (SCHOORL, *R.* **22**, 65). — F: 157° (Zers.). $[\alpha]_D^{18}$: —33° (in 5%iger wäßr. Lösung).

Diäthylmalonsäure-bis-[N.N-dimethyl-ureid] $C_{13}H_{24}O_4N_4 = (CH_3)_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus N.N-Dimethyl-harnstoff und Diäthylmalonylchlorid beim Erhitzen auf 100° und dann auf 120—130° (EINHORN, *A.* **359**, 181; D. R. P. 193446; *C.* **1908 I**, 1000). — Krystalle (aus Wasser). F: 158°. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, leicht in Äther. Löslich in Natronlauge. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure, $ZnCl_2$ oder Chlorwasserstoff C.C-Diäthyl-barbitursäure (Syst. No. 3618).

N'.N'-Dichlor-N.N-dimethyl-harnstoff $C_3H_6ON_2Cl_2 = (CH_3)_2N\cdot CO\cdot NCl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in die kalte wäßr. Lösung von N.N-Dimethyl-harnstoff (CHATTAWAY, WÜNSCH, *Soc.* **95**, 132). — Gelbliches stechend riechendes Öl. Sehr unbeständig.

Kohlensäure-iminomethyläther-dimethylamid, N.N-Dimethyl-carbamidsäure-iminomethyläther, O.N.N-Trimethyl-isoharnstoff $C_4H_{10}ON_2 = (CH_3)_2N\cdot C(:NH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Dimethylcyanamid und $NaO\cdot CH_3$ in wenig Methylalkohol (MC KEE, *Am.* **42**, 22). — Kp_{27}: 60,5°; Kp_{98}: 86°; Kp_{755}: 146,5° (Zers.). Leicht löslich in allen üblichen Lösungsmitteln. — Wird bei längerem Erhitzen auf 100° in $CH_3\cdot OH$ und Dimethylcyanamid gespalten. Gibt beim Erwärmen mit Wasser $CH_3\cdot OH$ und N.N-Dimethyl-harnstoff. Die konz. wäßr. Lösung greift die Haut stark an. — $C_4H_{10}ON_2 + HCl$. Nadeln. Schmilzt bei 91° bei schnellem Erhitzen unter Entwicklung von CH_3Cl. Nimmt aus der Luft Wasser auf. Zerfällt beim Stehen in N.N-Dimethyl-harnstoff und CH_3Cl.

Kohlensäure-dimethylamid-nitril, N.N-Dimethyl-carbamidsäurenitril, Dimethylcyanamid $C_3H_6N_2 = (CH_3)_2N\cdot CN$. *B.* Entsteht neben Tetramethylharnstoff beim Eintragen von KCN in eine alkoh. Lösung von Dimethyl-chloramin (BERG, *C. r.* **116**, 888; *A. ch.* [7] **3**, 352). Aus Bromcyan und Dimethylamin in Äther (WALLACH, *B.* **32**, 1873). Durch Einw. von Bromcyan auf Tetramethylmethylen-diamin in Äther (V. BRAUN, RÖVER, *B.* **36**, 1197). — *Darst.* 1 Mol.-Gew. Dimethylammoniumchlorid versetzt man mit $^1/_8$ seines

Gewichtes Wasser und viel Äther, fügt unter Kühlung 2,5 Mol.-Gew. festes Kali und vorsichtig eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Bromcyan in der dreifachen Menge Wasser hinzu, trocknet die ätherische Schicht mit $CaCl_2$, entfernt etwas überschüssiges BrCN durch etwas KCN und fraktioniert (Mc Kee, *Am.* **42**, 23 Anm. 1). — Öl. Kp_{14}: 52° (W.); Kp_{15}: 68° (v. B., R.); Kp_{104}: 98°; Kp_{740}: 164° (Mc Kee, *Am.* **36**, 211); Kp_{760}: 163,5° (Berg). Leicht löslich in Wasser (Berg). — Liefert mit heißer Kalilauge N.N-Dimethyl-harnstoff (v. B., R.). Gibt mit H_2S und alkoholischem Ammoniak N.N-Dimethyl-thioharnstoff (Wa.).

N.N-Dimethyl-guanidin $C_3H_9N_3 = (CH_3)_2N \cdot C(:NH) \cdot NH_2$. *V.* Im normalen Harn von Menschen und Hunden (Engeland, *H.* **57**, 49; vgl. Kutscher, Lohmann, *H.* **48**, 422). Isolierung daraus: Eng. — *B.* Aus salzsaurem Dimethylamin und Cyanamid bei 105—110° (Tatarinow, *C. r.* **89**, 608; *J.* **1879**, 401; Erlenmeyer, *B.* **14**, 1868). Aus S-Methyl-isothioharnstoff-Hydrojodid und überschüssiger 33%iger Dimethylaminlösung (Wheeler, Jamieson, *C.* **1908** I, 1468). — $C_3H_9N_3 + HCl$. Rhombische (Haushofer, *Z. Kr.* **6**, 131; *J.* **1881**, 330) Tafeln (Erl.). — Pikrat s. Syst. No. 523. — $C_3H_9N_3 + HCl + AuCl_3$. Gelbe, rhombisch-bipyramidale (H., *Z. Kr.* **7**, 283; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 572) Tafeln. F: 144°; zersetzt sich gegen 150° (E.). — $2C_3H_9N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Triklin-pinakoidale (H., *Z. Kr.* **6**, 131; *J.* **1881**, 330; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 573) Tafeln (Erl.). Leicht löslich (T.).

Kohlensäure-dimethylamid-hydroxylamid, N'-Oxy-N.N-dimethyl-harnstoff $C_3H_8O_2N_2 = (CH_3)_2N \cdot CO \cdot NH \cdot OH$. *B.* Entsteht in wäßr. Lösung aus $(CH_3)_2N \cdot COCl$ und Hydroxylamin (Hantzsch, Sauer, *A.* **299**, 86). — Nicht isoliert. — Die Lösung ist sehr zersetzlich. Gibt mit $FeCl_3$ eine violette Färbung. Reduziert Silberlösung sofort.

N.N-Dimethyl-carbamidsäure-nitrosohydroxylamid, N'-Nitroso-N'-oxy-N.N-dimethyl-harnstoff $C_3H_7O_3N_3 = (CH_3)_2N \cdot CO \cdot N(NO) \cdot OH$ bezw. $(CH_3)_2N \cdot CO \cdot N_2O_2H$. *B.* Aus der wäßr. Lösung des Oxyharnstoffs durch N_2O_3 bei 0° (Hantzsch, Sauer, *A.* **299**, 88). — Gelbliches Öl. Mischbar mit Wasser, wird leicht von Äther aufgenommen. — Ist in der Kälte gegen Säuren sehr beständig. Wird durch Alkalien und Ammoniak bei 0° in Dimethylamin, untersalpetrige Säure und Kohlensäure gespalten.

Thiokohlensäure-O-äthylester-dimethylamid, N.N-Dimethyl-thiocarbamidsäure-O-äthylester, „N.N-Dimethyl-xanthogenamid" $C_5H_{11}ONS = (CH_3)_2N \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Dimethyl-diäthyl-phenyl-dithiobiuret $(CH_3)_2N \cdot CS \cdot N(C_2H_5) \cdot CS \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5$ durch Einleiten von HCl in die alkoholhaltige Chloroform-Lösung, neben anderen Produkten (Billeter, Rivier, *B.* **37**, 4325). — Eigentümlich riechende Flüssigkeit. F: 13,8°. Kp_{10}: 82,6°. Raucht an feuchter Luft.

Thiokohlensäure-chlorid-dimethylamid, N.N-Dimethyl-thiocarbamidsäure-chlorid $C_3H_6NClS = (CH_3)_2N \cdot CSCl$. *B.* Aus Thiophosgen und Dimethylamin (Billeter, *B.* **26**, 1686). — Prismen. F: 42°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$ und Äther, etwas weniger in Petroläther.

Thiokohlensäure-amid-dimethylamid, N.N-Dimethyl-thioharnstoff $C_3H_8N_2S = (CH_3)_2N \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von rhodanwasserstoffsaurem Dimethylamin auf 130° (Salkowski, *B.* **26**, 2505). Aus Dimethylcyanamid und H_2S in alkoholischem Ammoniak (Wallach, *B.* **32**, 1874). — Prismen (aus heißem Wasser). F: 159° (S.), 158—159° (W.).

Thiokohlensäure-methylamid-dimethylamid, N.N.N'-Trimethyl-thioharnstoff $C_4H_{10}N_2S = (CH_3)_2N \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus Methylsenföl und Dimethylamin in Alkohol (Dixon, *Soc.* **67**, 557). Beim Erhitzen von Methyldithiocarbamidsäuremethylester oder -äthylester mit Dimethylamin in Alkohol auf 100° (Delépine, *C. r.* **134**, 1222; *Bl.* [3] **27**, 814). — Prismen (aus ligroinhaltigem Benzol). F: 87—88° (Di.), 87° (De.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$, weniger in kaltem Benzol (Di.).

Dithiokohlensäure-dimethylamid, N.N-Dimethyl-dithiocarbamidsäure $C_3H_7NS_2 = (CH_3)_2N \cdot CS \cdot SH$. *B.* Entsteht in Form des Dimethylaminsalzes aus 2 Mol.-Gew. Dimethylamin in Alkohol und 1 Mol.-Gew. CS_2 (Delépine, *C. r.* **134**, 715; *A. ch.* [7] **29**, 95). Das Natriumsalz entsteht aus je 1 Mol.-Gew. Dimethylamin, CS_2 und NaOH (D., *C. r.* **144**, 1126; *Bl.* [4] **3**, 643). — $NaC_3H_6NS_2 + 2^1/_2H_2O$. Krystalle. Verwittert leicht, hält bei 115° $^1/_2$ Mol. Wasser fest, das bei 130° entweicht (D., *C. r.* **146**, 982; *Bl.* [4] **3**, 650). — $Co(C_3H_6NS_2)_3$. Dunkelgrüne Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). Kryoskopisches Verhalten: D., *Bl.* [4] **3**, 646, 651. — $Co(C_3H_6NS_2)_3 + 2CHCl_3$. Schwarze verwitternde Prismen (aus Chloroform) (D., *Bl.* [4] **3**, 651).

Dithiokohlensäure-methylester-dimethylamid, N.N-Dimethyl-dithiocarbamidsäure-methylester, N.N-Dimethyl-dithiourethylan $C_4H_9NS_2 = (CH_3)_2N \cdot CS_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Dimethylamin in Alkohol, 1 Mol.-Gew. CS_2 und 1 Mol.-Gew. Methyljodid

(Delépine, *C. r.* **134**, 715; *Bl.* [3] **27**, 588, 591; v. Braun, *B.* **35**, 3371, 3379). Aus N.N.S-Trimethyl-N'-phenyl-isothioharnstoff durch Erhitzen mit CS_2 auf 150—200° (v. B.). — Krystallblätter (aus verdünntem Alkohol). F: 47° (D., *C. r.* **134**, 715; *Bl.* [3] **27**, 591). Mit Wasserdämpfen flüchtig (v. B.). Kp: 243°; unlöslich in Wasser und in Säuren, leicht löslich in Alkohol (D., *C. r.* **134**, 715; *Bl.* [3] **27**, 589, 591). Molekulare Verbrennungswärme: 951,15 Cal. (konst. Vol.), 953,9 Cal. (konst. Druck) (D., *C. r.* **136**, 452). — Beim Erhitzen sowie gegen Säuren und Alkalien beständig (v. B.). Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entstehen Na_2S, Natriummethylmercaptid, Trimethylamin und Bis-[dimethylamino]-methan (D., *C. r.* **134**, 716; *Bl.* [3] **27**, 590).

Dithiokohlensäure-äthylester-dimethylamid, N.N-Dimethyl-dithiocarbamidsäure-äthylester, N.N-Dimethyl-dithiourethan $C_5H_{11}NS_2 = (CH_3)_2N\cdot CS_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (S. 75) (Delépine, *C. r.* **134**, 715; *Bl.* [3] **27**, 591). — Flüssig, erstarrt in verflüssigtem Methylchlorid zu Krystallen. F: 2°; Kp: 252°; D_4^0: 1,12581; $D_4^{19,5}$: 1,1108 (D., *Bl.* [3] **27**, 591). Molekulare Verbrennungswärme: 1119,05 Cal. (konst. Vol.), 1122,0 Cal. (konst. Druck) (D., *C. r.* **136**, 452).

Bis-[dimethylthiocarbaminyl]-sulfid, N.N.N'.N'-Tetramethyl-thiuramsulfid $C_6H_{12}N_2S_3 = (CH_3)_2N\cdot CS\cdot S\cdot CS\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Erwärmen von Tetramethylthiuramdisulfid (s. u.) mit wäßr.-alkoh. Kaliumcyanid (v. Braun, Stechele, *B.* **36**, 2280). Aus dimethyldithiocarbamidsaurem Dimethylamin und Halogencyan bezw. Dimethylthiocarbamidsäurechlorid (v. B., St.). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 104°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Chloroform, schwer in kaltem Äther. — Beständig gegen verdünnte Säuren. Wird von Alkalien unter Bildung von Dimethylamin zersetzt. Gibt beim Erwärmen mit Benzylamin N.N'-Dibenzyl-thioharnstoff (Syst. No. 1698).

Bis-[dimethylthiocarbaminyl]-disulfid, N.N.N'.N'-Tetramethyl-thiuramdisulfid $C_6H_{12}N_2S_4 = (CH_3)_2N\cdot CS\cdot S\cdot S\cdot CS\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Oxydation von dimethyldithiocarbamidsaurem Dimethylamin in Alkohol mit einer alkoh. Jodlösung (v. Braun, *B.* **35**, 820). — Weiße Krystalle (aus Chloroform + Alkohol). F: 146°; leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol und Äther (v. B., *B.* **35**, 820). — Gibt bei Behandlung mit Kaliumcyanid in wäßr.-alkoholischer Lösung Tetramethylthiuramsulfid $C_6H_{12}N_2S_3$ (s. o.) (v. B., Stechele, *B.* **36**, 2280).

N.N'-Dimethyl-N-oxymethyl-harnstoff $C_4H_{10}O_2N_2 = CH_3\cdot N(CH_2\cdot OH)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus Formaldehydlösung und N.N'-Dimethyl-harnstoff in Gegenwart von Baryt (Einhorn, Hamburger, *A.* **361**, 137). — Prismen (aus Essigester). F: 92—93°. Hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Chloroform, unlöslich in Äther und Benzol.

Bis-[N.N'-dimethyl-ureido]-methan, Methylen-bis-[N.N'-dimethyl-harnstoff] $C_7H_{16}O_2N_4 = CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Dimethyl-harnstoff und Formaldehydlösung in Gegenwart von verdünnter Salzsäure (Einhorn, Hamburger, *A.* **361**, 137). — Prismen (aus Chloroform + Essigester). F: 149—151°.

Kohlensäure-äthylester-[methyl-acetyl-amid], N-Methyl-N-acetyl-carbamidsäure-äthylester, N-Methyl-N-acetyl-urethan $C_6H_{11}O_3N = CH_3\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 30 g Methylurethan mit 60 g Essigsäure-anhydrid und 4 g $ZnCl_2$ (Klobbie, *R.* **9**, 142). — F: −9° bis −8°. $Kp_{768,5}$: 189° (korr.). D^{15}: 1,083.

Dithiokohlensäure-methylester-[methyl-acetyl-amid], N-Methyl-N-acetyl-dithiocarbamidsäure-methylester $C_5H_9ONS_2 = CH_3\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CS_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyldithiocarbamidsäuremethylester und Essigsäureanhydrid (Delépine, *Bl.* [3] **29**, 60). — Gelbes Öl. Kp_{32}: 156—158°. Wenig beständig. Ammoniak oder Ätzalkalien spalten die Acetylgruppe sofort ab.

Oxamidsäure-[N.N'-dimethyl-ureid], N-Methyl-N-[methylcarbaminyl]-oxamid, Dimethyloxalursäure-amid $C_5H_9O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen einer ätherischen Lösung von Dimethylparabansäure mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (Menschutkin, Ж. **7**, 238; *A.* **178**, 203). — Voluminöse Nadeln (aus siedendem Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 225°. Sublimiert zum Teil unzersetzt.

Cyanessigsäure-[N.N'-dimethyl-ureid], N.N'-Dimethyl-N-cyanacetyl-harnstoff $C_6H_9O_2N_3 = NC\cdot CH_2\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von Cyanessigsäure, N.N'-Dimethyl-harnstoff und Acetanhydrid (Baum, *B.* **41**, 530, 532; Baeyer & Co., D. R. P. 175415; *C.* **1906** II, 1590). — Säulen (aus wenig Aceton durch Äther). F: 77,5—78,5° (Baum). In der Wärme sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Eisessig, leicht in Benzol, sehr wenig in Äther und Ligroin (Baum). Bei Zimmertemperatur löst sich 1 Tl. in ca. 4,3 Tln.

Wasser, 21,4 Tln. Alkohol, 65,6 Tln. Benzol, 235 Tln. Äther (BAUM). Zersetzt sich beim Erhitzen über 210—220° (BAUM). — Ist gegen alkalische Agenzien sehr empfindlich und wird in die isomere Verbindung $\begin{matrix} CH_3\cdot N\text{---}CO\text{---}CH_2 \\ CO\cdot N(CH_3)\cdot C:NH \end{matrix}$ (Syst. No. 3615) übergeführt, so durch Magnesia, die Alkalisalze der nichtflüchtigen, schwachen Säuren, durch $NaNO_2$, Na_2CO_3, $NaHCO_3$, NH_3 (BAUM; HÖRING, D. R. P. 182559; *C.* **1907** I, 1295).

Succinamidsäure-methylureid, Methylsuccinursäureamid $C_6H_{11}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ oder $CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Methyl-succinyl-harnstoff $CO\langle\begin{matrix} N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2 \\ NH\text{---}CO\cdot CH_2 \end{matrix}$ (Syst. No. 3616) und alkoholischem Ammoniak bei 100° (MENSCHUTKIN, Ж. **7**, 244; *A.* **178**, 210). — Blättchen (aus Alkohol). F: 205° bis 207°. Sehr schwer löslich in kochendem Alkohol.

Kohlensäure-methylimid, Isocyansäure-methylester, Methylisocyanat, Methylcarbonimid $C_2H_3ON = CH_3\cdot N:CO$. *B.* Entsteht in geringer Ausbeute, wenn 1 Tl. Kaliumcyanat und 2 Tle. methylschwefelsaures Kalium (möglichst rein und trocken) innig gemischt und destilliert werden (WURTZ, *C. r.* **27**, 242; *A. ch.* [3] **42**, 59; *A.* **71**, 328; LEMOULT, *C. r.* **126**, 43; *A. ch.* [7] **16**, 352). Bei der Einw. von Diazomethan in Äther auf Nitroharnstoff (DEGNER, v. PECHMANN, *B.* **30**, 649). Entsteht neben CO und CO_2 aus Methylisocyanid und Quecksilberoxyd (GAUTIER, *A. ch.* [4] **17**, 229; *A.* **149**, 313). Durch Erwärmen von Natriumazid, gelöst in Diisoamyläther, und Acetylchlorid auf dem Wasserbade (SCHROETER, *B.* **42**, 3357). Durch spontane Zersetzung von N-Bromacetamid-Natrium (Bd. II, S. 182) (MAUGUIN, *C. r.* **149**, 792). Beim Erhitzen von Methylcarbamidsäurechlorid mit Calciumoxyd (GATTERMANN, SCHMIDT, *A.* **244**, 35). Beim Erhitzen von N-Methyl-N'-acetyl-harnstoff über den Schmelzpunkt (HOFMANN, *B.* **14**, 2727). — Bewegliche Flüssigkeit von äußerst stechendem Geruch. Kp: 43—45° (GAU.), 42—43° (SCHR.), 40° (LEM.). Absorptionsspektrum: HARTLEY, DOBBIE, LAUDER, *Soc.* **79**, 856. Molekulare Verbrennungswärme: 269,3 Cal. (bei konstantem Druck), 268,9 Cal. (bei konstantem Volum) (LEMOULT). — Polymerisiert sich mit größter Leichtigkeit zu Trimethylisocyanursäure (Syst. No. 3889) (WURTZ, *A. ch.* [3] **42**, 61; *J.* **1854**, 568; LEM.). Gibt in Berührung mit Wasser sogleich N.N'-Dimethyl-harnstoff (W., *C. r.* **27**, 242; *A.* **71**, 329). Liefert mit Ammoniak in ätherischer Lösung Methylharnstoff (DEGNER, v. PECHMANN, *B.* **30**, 650; vgl. W., *C. r.* **27**, 242; *A.* **71**, 329). Entsprechend verläuft die Reaktion mit Methylamin unter Bildung von N.N'-Dimethyl-harnstoff (W., *C. r.* **32**, 415; *A.* **80**, 347) und mit Anilin unter Bildung von N-Methyl-N'-phenyl-harnstoff (D., v. P.). Beim Erwärmen von Methylisocyanat mit Kali entstehen Methylamin und CO_2 (W., *C. r.* **28**, 224; *A.* **71**, 332). Methylisocyanat verwandelt sich bei der Berührung mit einem Tropfen Triäthylphosphin augenblicklich und unter starker Wärmeentwicklung in ein von Trimethylisocyanursäure verschiedenes Polymeres [Krystalle; F: 98°] (HOFMANN, *B.* **3**, 765).

N.N'.N''-Trimethyl-guanidin $C_4H_{11}N_3 = CH_3\cdot N:C(NH\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus schwefelsaurem Guanidin und Dimethylsulfat im Druckrohr bei 150—160°, neben N.N'-Dimethyl-guanidin (SCHENCK, *Ar.* **247**, 482). Aus N.N'-Dimethyl-thioharnstoff und Methylamin in absolutalkoholischer Lösung in Gegenwart von HgO (SCH.). — Chloroaurat. Nadeln. F: 155—156°. — Chloroplatinat. Nadeln oder briefkuvertartige Krystalle. F: 225—226°.

Thiokohlensäure-methylimid, Methylisothiocyanat, Methylsenföl $C_2H_3NS = CH_3\cdot N:CS$. *B.* Durch Umlagerung von Methylrhodanid bei 180—185° (HOFMANN, *B.* **13**, 1350). Aus methyldithiocarbamidsaurem Methylamin durch Erwärmen mit Silber-, Kupfer- oder Quecksilbersalzen, insbesondere $HgCl_2$ (Ho., *B.* **1**, 172; *C. r.* **67**, 928; *Proc. Royal Soc. London* **17**, 70). Aus methyldithiocarbamidsaurem Natrium durch Kochen mit basischem Bleiacetat (DELÉPINE, *C. r.* **144**, 1126; *Bl.* [4] **3**, 642). Beim Kochen von N.N'-Dimethyl-thiuramdisulfid $[CH_3\cdot NH\cdot CS\cdot S-]_2$ mit Wasser oder Alkohol (FREUND, ASBRAND, *A.* **285**, 177). Durch Einw. von Jod auf das Natriumsalz des N.N'-Dimethyl-thiuramdisulfides (v. BRAUN, *B.* **35**, 829). — *Darst.* Man versetzt unter Kühlung 1 Mol. Methylamin in 3—4 Tln. Wasser mit 1 Mol.-Gew. CS_2, dann mit 1 Mol.-Gew. NaOH, verdünnt die Lösung mit Wasser, fügt etwas mehr als 1 Mol.-Gew. basisches Bleiacetat $CH_3\cdot CO_2\cdot Pb\cdot OH$ hinzu und zersetzt das gebildete N-methyl-dithiocarbamidsaure Blei durch Kochen (D.). Weitere Darstellungsvorschriften findet man in den bei Äthylsenföl (S. 123—124) zitierten Arbeiten.

Stechend nach Meerrettich riechende Krystalle; flüchtig mit Wasserdämpfen; F: 34° (HOFMANN, *B.* **1**, 172). F: 35°; $Kp_{758,8}$: 119° (korr.); $D_4^{37,2}$: 1,06912; n_α: 1,52046; n_D: 1,52576; n_β: 1,53852 (NASINI, SCALA, *R. A. L.* [4] **2**, 619, 621; *G.* **17**, 68, 70). Mol.-Refraktion: N., Sc.

Molekulare Verbrennungswärme der festen Substanz: 441,6 Cal. (konst. Vol.), 442,6 Cal. (konst. Druck) (BERTHELOT, *C. r.* **130**, 443; *A. ch.* [7] **20**, 200); Verbrennungswärme für den Dampf 392,06 Cal. (konst. Druck) (THOMSEN, Thermochemische Untersuchungen, Bd. IV [Leipzig 1886], S. 197; *Ph. Ch.* **52**, 348). Dielektrizitätskonstante: WALDEN, *Ph. Ch.* **46**, 179; EGGERS, *C.* **1904** I, 1390. Ionisierungsvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* **54**, 198. Elektrisches Leitvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* **46**, 157, 179. — Bei der Oxydation des Methylsenföls mit Brom in alkoholhaltigem Chloroform entsteht das Tribromid des Methylimino-methyl-disulfazolidons $\begin{matrix}CH_3\cdot N:C\text{—}\text{—}N\cdot CH_3\\ S\text{—}S\text{—}CO\end{matrix}$ Br_3 (Syst. No. 4445) (FREUND, ASBRAND, *A.* **285**, 168; vgl. HANTZSCH, WOLVEKAMP, *A.* **331**, 279). Aus Methylsenföl und wäßr. (ANDREASCH, *M.* **2**, 277) oder alkoh. (NÄF, *A.* **265**, 113) Ammoniak entsteht Methylthioharnstoff. Methylsenföl gibt mit alkoh. Methylamin N.N'-Dimethyl-thioharnstoff (AND.); reagiert analog mit Anilin (GEBHARDT, *B.* **17**, 3038) und mit Dimethylamin (DIXON, *Soc.* **67**, 557). Liefert mit alkoh. Natriumcyanamid N-Methyl-N'-cyan-thioharnstoff (WUNDERLICH, *B.* **19**, 449). Gibt mit festem Hydroxylamin und Äther N'-Oxy-N-methyl-thioharnstoff (KJELLIN, KUYLENSTJERNA, *A.* **298**, 120). Beim allmählichen Versetzen einer eiskalten Lösung von alkoh. Hydrazinhydrat mit etwas weniger als 1 Mol.-Gew. Methylsenföl entsteht Methylthiocarbamidsäurehydrazid (PULVERMACHER, *B.* **27**, 622). Aus Methylsenföl und Methylhydrazin in Alkohol oder Äther bildet sich Dimethylthiosemicarbazid $CH_3\cdot NH\cdot CS\cdot N(CH_3)\cdot NH_2$ (Syst. No. 387) (MARCKWALD, SEDLACZEK, *B.* **29**, 2920; BUSCH, OPFERMANN, WALTHER, *B.* **37**, 2320). Ein analoges Produkt (Syst. No. 2037) entsteht mit Phenylhydrazin (DIXON, *Soc.* **57**, 261; vgl. B., O., W.). Methylsenföl gibt mit Aldehydammoniak in wäßr. Alkohol eine Verbindung $C_6H_{13}N_3S$ (s. bei Aldehydammoniak, Syst. No. 3796) (DIXON, *Soc.* **61**, 517). Liefert beim Erhitzen mit β-Amino-crotonsäureester auf dem Wasserbade β-Imino-α-[methylthiocarbaminyl]-buttersäure-äthylester $CH_3\cdot C(:NH)\cdot CH(CS\cdot NH\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, bei Gegenwart von etwas Wasser oder beim Erhitzen auf 150° entsteht Dimethylthiouracil $\begin{matrix}CH_3\cdot N\cdot CO\cdot CH\\ CS\cdot NH\cdot C\cdot CH_3\end{matrix}$ (BEHREND, HESSE, *A.* **329**, 343). Methylsenföl, gelöst in Alkohol, gibt mit Glycin, gelöst in konz. Kalilauge, Methylthiohydantoin $SC\langle\begin{matrix}N(CH_3)\text{—}CO\\ NH\text{——}CH_2\end{matrix}$ (Syst. No. 3587) (MARCKWALD, NEUMARK, STELZNER, *B.* **24**, 3285). Methylsenföl läßt sich durch Phenylmagnesiumbromid in Thiobenzoesäuremethylamid überführen (SACHS, LOEVY, *B.* **37**, 877).

Dithiokohlensäure-dimethylester-methylimid $C_4H_9NS_2 = CH_3\cdot N:C(S\cdot CH_3)_2$. *B.* Entsteht beim Erhitzen von Dimethylformocarbothialdin $C_5H_{10}N_2S_2$ (s. Syst. No. 3796, bei Trimethyltrimethylentriamin) mit Methyljodid und Alkohol (DELÉPINE, *Bl.* [3] **15**, 893; *A. ch.* [7] **9**, 124). Durch Einw. von 2 Mol.-Gew. Methyljodid auf 1 Mol.-Gew. methyldithiocarbamidsaures Methylamin (aus 1 Mol.-Gew. Schwefelkohlenstoff und 2 Mol.-Gew. Methylamin) (DELÉPINE, *C. r.* **132**, 1417; **134**, 108; *Bl.* [3] **27**, 58, 60; *A. ch.* [7] **29**, 109, 124). — Flüssig. Kp: 192° (D., *Bl.* [3] **15**, 894; **27**, 60). Kaum löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in organischen Solvenzien (D., *Bl.* [3] **15**, 894). D_4^0: 1,13827; D_4^{11}: 1,12831 (D., *Bl.* [3] **27**, 60). Molekulare Verbrennungswärme 966,5 Cal. (konst. Vol.), 969,2 Cal. (konst. Druck) (D., *C. r.* **136**, 452; *A. ch.* [7] **29**, 141). Neutralisationswärme: D., *Bl.* [3] **27**, 53). — Durch Reduktion mit Natrium in Alkohol entsteht Dimethylamin neben $CH_3\cdot SH$ (D., *Bl.* [3] **27**, 52). Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 170° entstehen Ammoniumcarbonat, Ammoniumrhodanid und $CH_3\cdot SH$; Salzsäure spaltet bei 160° in $CH_3\cdot SH$, Methylamin, H_2S und CO_2 (D., *Bl.* [3] **15**, 896).

$C_4H_9NS_2 + HI$. Prismen (aus absolutem Alkohol). F: 142°; leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, kaum in Äther (D., *Bl.* [3] **15**, 893; **27**, 60). — $C_4H_9NS_2 + H_2SO_4$. Prismen. F: 144° (D., *Bl.* [3] **27**, 52, 60). — Pikrat s. Syst. No. 523. — $C_4H_9NS_2 + HCl + HgCl_2$. Prismen. F: 122° (D., *Bl.* [3] **27**, 61). — $C_4H_9NS_2 + HCl + 3\,HgCl_2$. F: 153° bis 154°; sehr beständig (D., *Bl.* [3] **15**, 895; **27**, 61). — $C_4H_9NS_2 + HI + HgI_2$. Goldgelbe Nadeln. F: 134—135°; ziemlich löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther (D., *Bl.* [3] **27**, 61). — $2\,C_4H_9NS_2 + 2\,HCl + PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag; F: 180° (D., *Bl.* [3] **15**, 895; **27**, 61).

Dithiokohlensäure-methyläthylester-methylimid $C_5H_{11}NS_2 = CH_3\cdot N:C(S\cdot CH_3)\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Methyldithiocarbamidsäureäthylester und Methyljodid in Gegenwart von Äther (DELÉPINE, *Bl.* [3] 27, 585; *A. ch.* [7] **29**, 111, 126). — Kp: 205—207°. D_4^0: 1,0905; D_4^{22}: 1,0741. — $C_5H_{11}NS_2 + HI$. Krystalle. F: 75—77°. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Äther. — Pikrat s. Syst. No. 523. — $C_5H_{11}NS_2 + HCl + 2\,HgCl_2$. F: 83°. — $C_5H_{11}NS_2 + HI + HgI_2$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 100°. — $2\,C_5H_{11}NS_2 + 2\,HCl + PtCl_4$. F: 163° (Zers.).

Dithiokohlensäure-diäthylester-methylimid $C_6H_{13}NS_2 = CH_3\cdot N:C(S\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von 2 Mol.-Gew. Äthyljodid auf 1 Mol.-Gew. methyldithiocarbamidsaures

Methylamin (aus 1 Mol.-Gew. Schwefelkohlenstoff und 2 Mol.-Gew. Methylamin) (DELÉPINE, *C. r.* **134**, 108; *Bl.* [3] **27**, 58, 61; *A. ch.* [7] **29**, 109, 127). — Kp: 215°; D_4^0: 1,0594; D_4^{12}: 1,0489 (D., *Bl.* [3] **27**, 61). Molekulare Verbrennungswärme: 1285,97 Cal. (konst. Vol.), 1289,35 Cal. (konst. Druck) (D., *C. r.* **136**, 452; *A. ch.* [7] **29**, 141). — Pikrat s. Syst. No. 523. — $C_6H_{13}NS_2 + HI + HgI_2$. Gelbe Krystalle. F: 64° (D., *Bl.* [3] **27**, 62). — $C_6H_{13}NS_2 + 2HCl + PtCl_4$. F: 161° (D., *Bl.* [3] **27**, 62).

Disulfid des Dithiokohlenmethylestersäure-methylimids, N.S.N'.S'-Tetramethyl-isothiuramdisulfid $C_6H_{12}N_2S_4 = [CH_3\cdot N:C(S\cdot CH_3)\cdot S-]_2$. *B.* Aus N.N'-Dimethylthiuramdisulfid, alkoholischem Natriumäthylat und Methyljodid (v. BRAUN, *B.* **35**, 828). — Flüssig. Kp_{12}: 100° (v. B., *B.* **35**, 828). — Wird beim Erhitzen im Druckrohr in Methylsenföl und Dimethyldisulfid gespalten, durch kalte verdünnte $KMnO_4$ Lösungen zerstört; vereinigt sich nur schwer mit Methyljodid (v. B., *B.* **36**, 2267).

Methylamindicarbonsäure-bis-methylamid, N.N'.N''-Trimethyl-biuret $C_5H_{11}O_2N_3 = CH_3\cdot N(CO\cdot NH\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Schütteln von 10 ccm Normalkalilauge mit 1 g Trimethylisocyanursäure (Syst. No. 3889) bei 40—45° (E. FISCHER, *B.* **31**, 3273). — Nadeln oder Prismen (aus Benzol). F: 126°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in Benzol, noch schwerer in Äther und Ligroin. — Zersetzt sich oberhalb des Schmelzpunktes unter Entwicklung stechend riechender Dämpfe und Bildung eines krystallisierenden Destillats.

f) Methylaminderivate weiterer Oxy-carbonsäuren.

Isothioureidoessigsäure-N.N'-dimethyl-ureid $C_6H_{12}O_2N_4S = HN:C(NH_2)\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. — Verbindung mit Chlorwasserstoff $C_6H_{12}O_2N_4S + HCl$. *B.* Durch Auflösen von Thioharnstoff und N.N'-Dimethyl-N-chloracetyl-harnstoff in Alkohol bei 70—80° (KRAMPS, *B.* **13**, 791). Krystalle. Wird von Wasser in salzsaures Pseudothiohydantoin und Dimethylharnstoff zerlegt.

N.N'-Dimethyl-lactamidin $C_5H_{12}ON_2 = CH_3\cdot N:C(NH\cdot CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus salzsaurem Lactiminoisoamyläther und Methylamin (PINNER, *B.* **23**, 2948). — $C_5H_{12}ON_2 + HCl$. Krystalle. F: 215°. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol.

N.N'-Dimethyl-α-oxy-isobutyramidin $C_6H_{14}ON_2 = CH_3\cdot N:C(NH\cdot CH_3)\cdot C(OH)(CH_3)_2$. *B.* Bei mehrwöchigem Stehen von salzsaurem α-Oxy-isobuttersäure-iminoäthyläther mit einer 33%igen Lösung von Methylamin in absolutem Alkohol (PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 134). — Sehr zerfließliche Masse. Zieht Kohlensäure an. Nicht rein erhalten. — $C_6H_{14}ON_2 + HCl$. Sehr zerfließliche Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Linksdrehendes α.β-Dimethoxy-propionsäure-methylamid, Methylamid der Dimethyläther-d-glycerinsäure $C_6H_{13}O_3N = CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Butylester der Dimethyläther-d-glycerinsäure in Alkohol und Methylamin (FRANKLAND, GEBHARD, *Soc.* **87**, 874). — Faserige zerfließliche Masse (aus Ligroin). $[\alpha]_D^{20}$: —58,72° (in Methylalkohol; p = 1,8918).

Linksdrehendes Oxybernsteinsäure-bis-methylamid, Bis-methylamid der l-Äpfelsäure $C_6H_{12}O_3N_2 = CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Diäthylester der l-Äpfelsäure in absolutem Alkohol beim Einleiten von Methylamin unter Eiskühlung (FRANKLAND, DONE, *Soc.* **89**, 1862). — Prismen oder Platten (aus Aceton). F: 99°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig, schwer in Chloroform, Benzol, Äther, unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: —56,01° (in Pyridin; p = 4,634); $[\alpha]_D^{20}$: —68,50° (in Methylalkohol; p = 6,250); $[\alpha]_D^{20}$: —75,54° (in Eisessig; p = 4,267).

Mono-methylamid der d-Weinsäure $C_5H_9O_5N = CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht in Form seines Methylaminsalzes beim Erwärmen von Dimethyl-d-tartrat mit 33%iger Methylaminlösung (FRANKLAND, SLATOR, *Soc.* **83**, 1360). — Methylaminsalz, $C_5H_9O_5N + CH_3\cdot NH_2$. Krystalle (aus Benzol). F: 187—189°.

Rechtsdrehendes α.α'-Dioxy-bernsteinsäure-bis-methylamid, Bis-methylamid der d-Weinsäure $C_6H_{12}O_4N_2 = CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Durch Einleiten von Methylamin in eine Lösung von Methyl-d-tartrat in Methylalkohol unter Kühlung (FRANKLAND, SLATOR, *Soc.* **83**, 1360). — Krystalle (aus Alkohol). F: 189°; leicht löslich in Wasser, Pyridin, unlöslich in kaltem Alkohol (F., S.). $[\alpha]_D^{20}$: + 158° (in Pyridin; p = 2,988), + 144,7° (in Wasser; p = 0,994) (F., S.), + 151,0 (in Methylalkohol; p = 4,998) (F., TWISS, *Soc.* **89**, 1859).

β-Oxy-tricarballylsäure-tris-methylamid, Citronensäuretrismethylamid $C_9H_{17}O_4N_3 = CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot C(OH)(CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Stehen einer Lösung von

Citronensäuretrimethylester in absolutem Alkohol mit einer konz. Lösung von Methylamin (HECHT, *B.* **19**, 2614). — Prismen (aus Alkohol). F: 124°. Sehr leicht löslich in Wasser.

g) Methylaminderivate von Oxo-carbonsäuren.

Bis-[dimethylamino]-essigsäure-methylester $C_7H_{16}O_2N_2 = [(CH_3)_2N]_2CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Dijodessigsäuremethylester und Dimethylamin in Benzol unter Kühlung (WILLSTÄTTER, *B.* **35**, 1382). — Farbloses Öl von stechendem Geruch. $Kp_{12,5}$: 57—58°; ohne Zersetzung flüchtig. Leicht löslich in Wasser, mischbar mit organischen Mitteln. Leichter als Wasser. — Reduziert Silbernitrat und Kaliumpermanganat. Beständig gegen kohlensaure Alkalien in der Kälte, nicht beim Erwärmen. Unbeständig gegen Ätzalkalien, Mineralsäuren und Essigsäure. Mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung entsteht das Phenylhydrazon des Glyoxylsäuremethylesters (?). Mit sehr konz. Platinchlorwasserstoffsäure entsteht in alkoholischer Lösung das Chloroplatinat des Dimethylamins.

Oxy-dimethylamino-essigsäure-dimethylamid $C_6H_{14}O_2N_2 = (CH_3)_2N\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Man läßt 1 Mol.-Gew. Dibromessigsäuremethylester und 5 Mol.-Gew. Dimethylamin in abgekühlter benzolischer Lösung mehrere Stunden stehen, filtriert von dem abgeschiedenen bromwasserstoffsauren Dimethylamin ab, und nimmt das nach dem Abdunsten des Benzols erhaltene Gemenge mit Wasser auf (WILLSTÄTTER, *B.* **35**, 1384). — Farbloses Öl. Kp_{12}: 80°. Mit Wasserdämpfen flüchtig; zersetzt sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck. Reagiert stark alkalisch und ist mit Wasser mischbar. — Reduziert Silberlösung. Unbeständig gegen Alkalien und Säuren.

β-Oxy-β-[methylamino]-buttersäure-äthylester $C_7H_{15}O_3N = CH_3\cdot NH\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Methylamin in unter 0° abgekühlten Acetessigester (KUCKERT, *B.* **18**, 618). — F: 42—43°. — Zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erhitzen in β-[Methylamino]-crotonsäure-äthylester und Wasser.

β-[Methylimino]-buttersäure-äthylester bezw. **β-[Methylamino]-crotonsäure-äthylester** $C_7H_{13}O_2N = CH_3\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot NH\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *Darst.* Durch Erwärmen von Acetessigester mit wäßr. Methylaminlösung (KNOEVENAGEL, REINECKE, *B.* **32**, 420 Anm.). — Flüssig. Erstarrt im Kältegemisch. Kp_{15}: 105—106° (KN., R.); Kp_{50}: 133°; Kp: 215° (KUCKERT). — Liefert mit Paraldehyd und Schwefelsäure N-Methyl-dihydrokollidin-dicarbonsäurediäthylester (Syst. No. 3276) (KU.; vgl. HANTZSCH, *B.* **18**, 2580). Reagiert mit Acetylchlorid in Pyridin und kaltem Äther unter Bildung von β-[Methylamino]-α-acetyl-crotonsäure-äthylester (BENARY, *B.* **42**, 3922); analog verläuft die Reaktion mit Benzoylchlorid (BE.). Reagiert mit α-Äthyliden-acetessigester unter Bildung der Verbindung $CH_3\cdot N:C(CH_3)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$ (S. 82) (KN., R.). Mit Benzalacetessigester entsteht Benzalbisacetessigester (Syst. No. 1456) (KN., *B.* **36**, 2186). Aus β-Methylamino-crotonsäureester und Phenylsenföl entsteht die Verbindung $CH_3\cdot N:C(CH_3)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1654) (BEHREND, HENNICKE, *A.* **344**, 27). β-Methylamino-crotonsäureester vereinigt sich mit Benzoldiazoniumchlorid in salzsaurer Lösung zu β-Methylamino-α-benzolazo-crotonsäureester (PRAGER, *B.* **34**, 3604).

1.1.2.4.5-Pentachlor-hexadien-(1.4)-on-(3)-säure-(6)-methylamid $C_7H_4O_2NCl_5 = CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot CCl:CCl\cdot CO\cdot CCl:CCl_2$. *Darst.* Man versetzt die Lösung von 1 g Hexachlorcyclohexen-(1)-dion-(3.6) in 10 g Alkohol unter Eiskühlung mit 33%iger wäßr. Methylaminlösung in geringem Überschuß, fügt das gleiche Volum Wasser und dann konz. Salzsäure hinzu, filtriert rasch und läßt zur Krystallisation stehen (ZINCKE, FUCHS, *A.* **267**, 44). — Täfelchen (aus Ligroin). F: 126°. Leicht löslich in den üblichen organischen Solvenzien; desgl. in Natronlauge. — Beim Erwärmen mit Ätzbaryt entstehen Dichlormaleinsäure, Methylamin und Trichloräthylen.

β-[Methylimino]-α-acetyl-buttersäure-äthylester bezw. **β-[Methylamino]-α-acetyl-crotonsäure-äthylester** $C_9H_{15}O_3N = CH_3\cdot N:C(CH_3)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot NH\cdot C(CH_3):C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-[Methylamino]-crotonsäure-äthylester und Acetylchlorid in kaltem Äther bei Gegenwart von Pyridin (BENARY, *B.* **42**, 3922). — Harte vierseitige Prismen (aus siedendem Petroläther). F: 54—55°. Leicht löslich in organischen Mitteln, ausgenommen Petroläther. — Beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol entsteht 3.5-Dimethyl-isoxazol-carbonsäure-(4)-äthylester

$CH_3\cdot C$——$C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$
$N\cdot O\cdot C\cdot CH_3$

. Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in Essigsäure wird 1-Phenyl-3.5-dimethyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-äthylester gebildet.

Bis-[dimethylamino]-malonsäure-dimethylester $C_9H_{18}O_4N_2 = [(CH_3)_2N]_2C(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Dimethylamin in 25%iger Benzollösung und Dibrommalonsäuredimethyl-

ester unter Eiskühlung (WILLSTÄTTER, *B.* **35**, 1385). — Rhombenförmige Tafeln (aus Äther). F: 83—85°. Ohne Zersetzung destillierbar. Mit Wasserdämpfen mit stechendem Geruch flüchtig, ebenso mit Benzol- und Ätherdämpfen. Sehr leicht löslich in siedendem Äther, weniger in kaltem Äther; schwer löslich in kaltem Wasser mit stark alkalischer Reaktion. — Wird von Alkalien und Säuren zersetzt. Liefert beim Kochen mit Wasser das Dimethylaminsalz der Mesoxalsäure und die Verbindung $C_7H_{16}O_5N_2$ (s. u.).

Verbindung $C_7H_{16}O_5N_2$ (vielleicht Bis-[dimethylamino]-malonsäure + 1 Mol. H_2O). *B.* Beim Kochen des Bis-[dimethylamino]-malonsäuredimethylesters mit Wasser, neben dem Dimethylaminsalz der Mesoxalsäure (WI., *B.* **35**, 1386). — Krystalle (aus Alkohol). F: 133° (Zers.). Reagiert neutral. — Beim Erwärmen mit $AgNO_3$ entsteht ein Silberspiegel.

Mesoxalsäure-mono-methylamid $C_4H_5O_4N = CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot CO_2H$ oder **Methylimino-malonsäure** $C_4H_5O_4N = CH_3\cdot N\!:\!C(CO_2H)_2$. *B.* Durch Erwärmen von Allokaffursäure (s. bei 1.3.7-Trimethyl-harnsäure, Syst. No. 4156) mit Barytwasser auf 40° (TORREY, *B.* **31**, 2161). — Sirup.

Oximinomalonsäure-bis-methylamid, Mesoxalsäure-oxim-bis-methylamid $C_5H_9O_3N_3 = CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus Dimethylviolursäure $OC\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)\cdot CO}{N(CH_3)\cdot CO}\!>\!C\!:\!N\cdot OH$ durch Zersetzung mit siedender Barytlösung (WHITELEY, *Soc.* **83**, 20). Aus Malonsäurebismethylamid und Nitrosylchlorid bei 0° in Chloroform (WH., *Soc.* **83**, 33). — Monokline (ARMSTRONG, *Soc.* **83**, 21) Prismen (aus Wasser). F: 157°; leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, Wasser; löslich in Alkalien mit gelber Farbe (WH., *Soc.* **83**, 21, 22). — $KC_5H_8O_3N_3$. Gelbe krystallinische Masse, leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol (WH., *Soc.* **83**, 22). — $Fe(C_5H_8O_3N_3)_2$. Purpurrote Krystalle, unlöslich in Wasser (WH., *Soc.* **83**, 22; vgl. WH., *Soc.* **77**, 1045).

Mesoxalsäure-mono-[methylureid], N-Methyl-alloxansäure $C_5H_6O_5N_2 = H_2N\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CO\cdot CO_2H$ oder $CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Aus Methylalloxan (Syst. No. 3627) und Ammoniak (HILL, *B.* **9**, 1092). — $CaC_5H_4O_5N_2$ (bei 100°). Gelatinös. Beim Kochen mit Wasser entsteht Methylamin.

β-[Methylimino]-äthan-α.α-dicarbonsäure-diäthylester bezw. **β-[Methylamino]-äthylen-α.α-dicarbonsäure-diäthylester** $C_9H_{15}O_4N = CH_3\cdot N\!:\!CH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ bezw. $CH_3\cdot NH\cdot CH\!:\!C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Neben Malonsäurebismethylamid, beim Stehen von α.γ-Dicarboxy-glutaconsäure-tetraäthylester mit überschüss. wäßr. Methylaminlösung (RUHEMANN, SEDGWICK, *B.* **28**, 823). — Krystalle. F: 34°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther.

β-[Methylimino]-α-cyan-buttersäure-methylester bezw. **β-[Methylamino]-α-cyan-crotonsäure-methylester** $C_7H_{10}O_2N_2 = CH_3\cdot N\!:\!C(CH_3)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$ bezw. $CH_3\cdot NH\cdot C(CH_3)\!:\!C(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Methylamin auf β-Methoxy-α-cyan-crotonsäure-methylester (SCHMITT, *Bl.* [3] **31**, 341). — F: 123°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Ligroin und Wasser.

[α-Imino-äthyl]-malonsäure-äthylester-methylamid bezw. **[α-Amino-äthyliden]-malonsäure-äthylester-methylamid** $C_8H_{14}O_3N_2 = CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(:NH)\cdot CH_3$ bezw. $CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)\!:\!C(NH_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus [α-Imino-äthyl]-thiomalonsäure-äthylester-methylamid (s. u.) beim Verreiben mit Silbercarbonat (BEHREND, HESSE, *A.* **329**, 347). — Farblose Krystalle. F: 124—125°.

[α-Imino-äthyl]-monothiomalonsäure-äthylester-methylamid bezw. **[α-Amino-äthyliden]-monothiomalonsäure-äthylester-methylamid** $C_8H_{14}O_2N_2S = CH_3\cdot NH\cdot CS\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(:NH)\cdot CH_3$ bezw. $CH_3\cdot NH\cdot CS\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)\!:\!C(NH_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus Methylsenföl und β-Amino-crotonsäure-äthylester beim Erhitzen auf dem Wasserbade (BEHREND, HESSE, *A.* **329**, 343, 347). — Lichtgelbe Nadeln oder Prismen (aus 50%igem Alkohol). F: 145—146°. Leicht löslich in absolutem Alkohol, sehr wenig in Äther.

Bis-Methylaminderivat der Hydrochelidonsäure $C_9H_{14}O_2N_2$ =
$$\begin{array}{ccc} CO\cdot N(CH_3) & & N(CH_3)\cdot CO \\ | & \diagdown C \diagup & | \\ CH_2 - CH_2 \diagup & & \diagdown CH_2 - CH_2 \end{array}$$ oder $CH_3\cdot N\!:\!C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2\cdot CO}{CH_2\cdot CH_2\cdot CO}\!>\!N\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. auch MARCKWALD, *B.* **21**, 1403. — *B.* Man verdunstet Hydrochelidonsäureanhydrid (Bd. III, S. 805) mit alkoh. Methylamin im Vakuum über konz. Schwefelsäure und erhitzt den Rückstand auf 160° (VOLHARD, *A.* **267**, 64). — Täfelchen (aus Alkohol). F: 140—141° (V.). Sehr leicht löslich in Wasser, Äther, Chloroform und Essigester, schwerer in Alkohol.

α-[Methylimino-methyl]-glutaconsäure-dimethylester bezw. **α-[Methylamino-methylen]-glutaconsäure-dimethylester** $C_9H_{13}O_4N = CH_3\cdot N\!:\!CH\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH\!:\!CH\cdot CO_2\cdot CH_3$ bezw. $CH_3\cdot NH\cdot CH\!:\!C(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH\!:\!CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus einer konz. alkoh. Lösung von α-Oxymethylen-glutaconsäure-dimethylester (Bd. III, S. 825) oder von α-[Methoxymethylen]-glutaconsäure-dimethylester (Bd. III, S. 472) mit konz. Methylaminlösung (v. PECHMANN, *A.* **273**, 177). — Nadeln (aus verd. Methylalkohol). F: 143—144°.

β-Methyl-α-[α-methylimino-äthyl]-α'-acetyl-glutarsäure-diäthylester bezw. **β-Methyl-α-[α-methylamino-äthyliden]-α'-acetyl-glutarsäure-diäthylester** („β-Methylaminocrotonsäureäthylester-Äthylidenacetessigester") $C_{15}H_{25}O_5N = CH_3\cdot N: C(CH_3)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. $CH_3\cdot NH\cdot C(CH_3):C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Mischen von β-[Methylamino]-crotonsäureester mit α-Äthyliden-acetessigester unter Kühlung (KNOEVENAGEL, REINECKE, *B.* **32**, 420). — Prismatische Krystalle, die an der Luft trübe und gelb werden. F: 103—104° (K., R.). Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, heißem Ligroin und verdünnter Salzsäure, unlöslich in Wasser (K., R.). — Geht durch Kochen mit 70%iger Kalilauge in die Verbindung $CH_3\cdot C:CH$——$C(OH)—CH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2$ / $CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2$ CO——$CH:C\cdot CH_3$ (Syst. No. 616) über (K., R.). Liefert beim Kochen mit 15%iger Schwefelsäure 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) (Syst. No. 616) (K., *B.* **36**, 2185).

β-Methylimino-α-cyan-adipinsäure-α-monoäthylester $C_{10}H_{14}O_4N_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot CH_3)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man kocht den Ester $CH_2\cdot CH_2$—$C:C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $CO\cdot N(CH_3)$ (Syst. No. 3368) mit Sodalösung (BEST, THORPE, *Soc.* **95**, 1536). — Nadeln (aus Wasser). F: 155°. — Geht bei schnellem Destillieren wieder in den heterocyclischen Ester über. Beim Kochen mit wäßr. Kalilauge entstehen Methylamin und β-Oxo-α-cyan-adipinsäuremonoäthylester. — $AgC_{10}H_{13}O_4N_2$. Krystallinischer Niederschlag.

h) *Methylaminderivate von anorganischen Säuren.*

Unterchlorigsäure-methylamid, N-Chlor-methylamin, Methylchloramin $CH_4NCl = CH_3\cdot NHCl$. *B.* Beim Destillieren von salzsaurem Methylamin mit einer konz. Lösung von Natriumhypochlorit (BERG, *A. ch.* [7] **3**, 318). — Sehr heftig riechendes, flüchtiges Öl. Löslich in 8 Tln. Wasser, mischbar mit Alkohol und Äther. — Zersetzt sich rasch.

Unterchlorigsäure-dimethylamid, N-Chlor-dimethylamin, Dimethylchloramin $C_2H_6NCl = (CH_3)_2NCl$. *B.* Beim Destillieren von salzsaurem Dimethylamin mit einer konz. Lösung von Natriumhypochlorit (BERG, *A. ch.* [7] **3**, 319). Zur Bildung und Konstitution vgl. auch CAIN, *B.* **38**, 2715. — Stechend riechendes Öl. Kp_{765}: 46°; D°: 0,989; löslich in Alkohol und Äther, ziemlich löslich in Wasser (B.). — Zersetzt sich rasch unter Bildung von Dimethylammoniumchlorid (B., *A. ch.* [7] **3**, 319, 336). Mit Kaliumcyanid entsteht Dimethyl-cyanamid (B., *A. ch.* [7] **3**, 352).

N.N'-Dichlor-N.N'-dimethyl-oxamid $C_4H_6O_2N_2Cl_2 = CH_3\cdot NCl\cdot CO\cdot CO\cdot NCl\cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Dimethyl-oxamid beim Schütteln mit einer Lösung von unterchloriger Säure und Chloroform (CHATTAWAY, LEWIS, *Soc.* **89**, 160). — Prismen (aus Petroläther). F: 37°. Leicht löslich in Petroläther und Chloroform.

N.N'-Dichlor-N.N'-dimethyl-harnstoff $C_3H_6ON_2Cl_2 = CH_3\cdot NCl\cdot CO\cdot NCl\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in die gesättigte wäßr. Lösung von N.N'-Dimethyl-harnstoff (CHATTAWAY, WÜNSCH, *Soc.* **95**, 131). — Farbloses, scharf riechendes Öl. — Zersetzt sich beim Erhitzen. Wird durch warmes Wasser zersetzt unter Bildung von Chlorstickstoff und Methylchloramin.

N.N'.N'-Trichlor-N-methyl-harnstoff $C_2H_3ON_2Cl_3 = CH_3\cdot NCl\cdot CO\cdot NCl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in die wäßr. Lösung von Methylharnstoff (CHATTAWAY, WÜNSCH, *Soc.* **95**, 131). — Gelbes, durchdringend riechendes Öl. Leicht flüchtig. — Zersetzt sich bei 70—80° mit schwacher Explosion. Beim Erwärmen mit Wasser erfolgt Zersetzung unter Bildung von Chlorstickstoff, Methylchloramin, Stickstoff und CO_2.

N.N-Dichlor-methylamin, Methyldichloramin $CH_3NCl_2 = CH_3\cdot NCl_2$. *Darst.* Man destilliert ein Gemenge aus 30 g salzsaurem Methylamin mit 300 g Chlorkalk und destilliert dann das Produkt nochmals mit 75 g Chlorkalk (BAMBERGER, RENAULD, *B.* **28**, 1683; vgl. KÖHLER, *B.* **12**, 771). — Goldgelbe Flüssigkeit. Kp: 58—60° (B., R.), 59—60° (K.). Reizt stark zu Tränen (K.). — Zersetzt sich beim Erhitzen unter reichlicher Bildung von Cyanwasserstoff (B., R.). Einw. von warmem Wasser: K.; B., R. Mit salzsaurem Hydroxylamin + Natriummethylat in Methylalkohol entsteht Diazomethan (B., R.).

Unterbromigsäure-dimethylamid, N-Brom-dimethylamin, Dimethylbromamin $C_2H_6NBr = (CH_3)_2NBr$. *B.* Neben dem Dimethylaminsalz des Nitromalonsäuredimethylesters aus Bromnitromalonsäuredimethylester (Bd. II, S. 600) und Dimethylamin in ätherischer Lösung (WILLSTÄTTER, HOTTENROTH, *B.* **37**, 1783). Aus Natriumhypobromit und Dimethylammoniumbromid in konz. wäßr. Lösung (W., H., *B.* **37**, 1783). — Gelbes Öl. Kp: 64—66°. Zersetzt sich schnell. Greift die Schleimhäute an.

N-Brom-dimethylamin-dibromid $C_2H_{10}O_2NBr_3 = (CH_3)_2NBr_3 + 2H_2O$. *B.* Aus Dimethylamin und Brom in Wasser (RASCHIG, *B.* **18**, 2249). — Gelber flockiger Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther; leicht löslich in Salzsäure. — Sehr *unbeständig. Zersetzt sich bei 60° unter Abgabe von Brom.* Entwickelt mit Ammoniak Stickstoff. Zerfällt beim Abdampfen mit Salzsäure nach der Gleichung: $(CH_3)_2NBr_3 + 2HCl = (CH_3)_2NH \cdot HCl + 3Br + Cl$.

N.N'-Dibrom-N.N'-dimethyl-oxamid $C_4H_6O_2N_2Br_2 = CH_3 \cdot NBr \cdot CO \cdot CO \cdot NBr \cdot CH_3$. *B.* Man schüttelt N.N'-Dimethyl-oxamid mit einer Lösung von unterbromiger Säure (CHATTAWAY, LEWIS, *Soc.* **89**, 161). — Hellgelbe Prismen oder Platten (aus Chloroform). F: 95°.

N.N-Dibrom-methylamin, Methyldibromamin $CH_3NBr_2 = CH_3 \cdot NBr_2$. *Darst.* Durch Einw. von Brom und Alkali auf salzsaures Methylamin (A. W. HOFMANN, *B.* **15**, 767). — Äußerst stechend riechende Flüssigkeit. — Wird von Salzsäure allmählich in Methylamin zurückverwandelt.

Unterjodigsäure-dimethylamid, N-Jod-dimethylamin, Dimethyljodamin $C_2H_6NI = (CH_3)_2NI$. *B.* Man versetzt Dimethylammoniumchlorid mit 2 Mol.-Gew. Natronlauge und dann mit 2 At.-Gew. Jod in Kaliumjodidlösung (RASCHIG, *A.* **230**, 223). — Schwefelgelber unbeständiger Niederschlag. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Kaliumcyanidlösung. — Liefert mit Ammoniak Jodstickstoff $N_2H_3I_3$. Kalilauge bewirkt Zerlegung in Dimethylamin, Kaliumjodid und Kaliumjodat.

N.N-Dijod-methylamin, Methyldijodamin $CH_3NI_2 = CH_3 \cdot NI_2$. *B.* Bei der Einw. von Jod auf Methylaminlösung (WURTZ, *A. ch.* [3] **30**, 455; *A.* **76**, 319). — *Darst.* Man versetzt salzsaures Methylamin mit 3 Mol.-Gew. Natronlauge und dann mit einer Lösung von 4 At.-Gew. Jod in Kaliumjodidlösung (RASCHIG, *A.* **230**, 222). — Granatrot. Leicht löslich *in Kaliumcyanidlösung (R.). — Zersetzt sich beim Erhitzen ohne Explosion (W.). Zersetzt* sich bald, auch unter Wasser (R.). Mit Ammoniak entsteht Jodstickstoff NHI_2 (R.). Bei mehrtägiger Einw. von Kalilauge entstehen Methylamin, Kaliumjodid und Kaliumjodat (R.).

Äthansulfonsäure-methylamid $C_3H_9O_2NS = CH_3 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Methylamin und Äthansulfonsäurechlorid in absolutem Äther (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* **5**, 277). — Flüssig. $Kp_{753,5}$: 276°. D^{15}: 1,216. Mit Wasser mischbar. — Liefert mit konz. Salpetersäure Äthansulfonsäure-nitromethylamid.

Schwefligsäure-mono-dimethylamid, Dimethylamin-N-sulfinsäure, N.N-Dimethyl-thionamidsäure $C_2H_7O_2NS = (CH_3)_2N \cdot SO_2H$ [oder $(CH_3)_2NH \cdot SO \cdot O$ (?)]. *B.* Aus Dimethylamin und SO_2 (SCHUMANN, *Z. a. Ch.* **23**, 61). — Gelbe krystallinische Masse.

Äthansulfonsäure-dimethylamid $C_4H_{11}O_2NS = (CH_3)_2N \cdot SO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Dimethylamin und Äthansulfonsäurechlorid in absolutem Äther (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* **5**, 277). — Flüssig. $Kp_{749,5}$: 240°. D^{15}: 1,146. — Liefert mit konz. Salpetersäure (D: 1,5) Dimethylnitramin.

Thionylmethylamin $CH_3ONS = CH_3 \cdot N:SO$. *B.* Beim Eintragen von 10 g Methylamin in ein Gemisch von 45 g Thionylanilin $C_6H_5 \cdot N:SO$ (Syst. No. 1665) mit dem 4fachen Volum Toluol unter starker Kühlung (MICHAELIS, SCHUMACHER, *A.* **274**, 187). — An der Luft rauchendes Öl. Kp: 58—59°. Wird durch Wasser in Methylamin und SO_2 gespalten.

Schwefelsäure-bis-methylamid, N.N'-Dimethyl-sulfamid $C_2H_8O_2N_2S = CH_3 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Beim Eintragen einer Lösung von Sulfurylchlorid in absolutem Äther in eine gekühlte Lösung von Methylamin in absolutem Äther (FRANCHIMONT, *R.* **3**, 418). — Prismen (aus Äther). F: 78°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Ligroin. — Verbindet sich mit Salzsäure. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser. Schmeckt süß.

Schwefelsäure-mono-dimethylamid, Dimethylamin-N-sulfonsäure, N.N-Dimethyl-sulfamidsäure $C_2H_7O_3NS = (CH_3)_2N \cdot SO_3H$. *B.* Durch Kochen von Dimethyl-sulfamidsäurechlorid (S. 84) mit Wasser (BEHREND, *A.* **222**, 129). — Sechsseitige Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei etwa 165°. Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, schwieriger in kaltem Alkohol, kaum in Äther. Starke Säure. — Wird beim Kochen mit Wasser, Kalilauge oder verdünnter Salpetersäure sehr langsam zu Schwefelsäure und Dimethylamin zersetzt. — Ammoniumsalz. Zerfließlich. Leicht löslich in Alkohol. — Kupfersalz. Zerfließlich. Löslich in Alkohol. — $AgC_2H_6O_3NS + H_2O$. Wird bei 100° wasserfrei. Äußerst leicht löslich in Wasser. Wird aus der alkoholischen Lösung durch Äther gefällt. — $Ba(C_2H_6O_3NS)_2 + H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — $Pb(C_2H_6O_3NS)_2 + H_2O$. Blättchen (aus siedendem Alkohol). Wird bei 100° wasserfrei. Sehr leicht löslich in Wasser.

Dimethylamin-N-sulfonsäure-äthylester, N.N-Dimethyl-sulfamidsäure-äthylester $C_4H_{11}O_3NS = (CH_3)_2N\cdot SO_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus N.N-Dimethyl-sulfamidsäurechlorid (s. u.) in Alkohol und 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat (BEHREND, *A.* **222**, 132). — Gelbes Öl. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. — Zersetzt sich beim Erhitzen.

Dimethylamin-N-sulfonsäure-chlorid, N.N-Dimethyl-sulfamidsäure-chlorid $C_2H_6O_2NClS = (CH_3)_2N\cdot SO_2Cl$. *B.* Durch Erwärmen von 1 Mol.-Gew. salzsaurem Dimethylamin mit $1^1/_2$ Mol.-Gew. Sulfurylchlorid (BEHREND, *A.* **222**, 121). — Öl, dessen Dämpfe die Schleimhäute äußerst heftig angreifen. Siedet nicht unzersetzt bei 182—184°; Kp_{150}: 130°; Kp_{90}: 118°; Kp_{75}: 114°. Schwerer als Wasser. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser, Kalilauge und Salzsäure. — Beim Behandeln mit Natriumamalgam oder mit Zinn oder Zink + HCl entstehen Dimethylamin, Schwefelwasserstoff und Schwefelsäure. Zinkstaub wirkt heftig ein und liefert Tetramethylsulfamid. Beim Kochen mit Wasser entstehen Dimethylsulfamidsäure, Dimethylamin, HCl und H_2SO_4. Liefert beim Behandeln mit einer Chloroformlösung von Dimethylamin Tetramethylsulfamid.

Dimethylamin-N-sulfonsäure-amid, N.N-Dimethyl-sulfamid $C_2H_8O_2N_2S = (CH_3)_2N\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Man leitet Ammoniak in Dimethylsulfamidsäurechlorid und entzieht dem Reaktionsprodukte das gebildete Amid durch Äther (B., *A.* **222**, 126). — Sechsseitige Säulen (aus Äther). Schmilzt nach vorhergehendem Erweichen bei 96—96,5°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Wird durch kochende Kalilauge nur schwierig angegriffen.

Schwefelsäure-bis-dimethylamid, N.N.N'.N'-Tetramethyl-sulfamid $C_4H_{12}O_2N_2S = (CH_3)_2N\cdot SO_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Vermischen der Lösungen von Dimethylamin und Sulfurylchlorid in Chloroform in der Kälte (B., *A.* **222**, 119). — Tafeln (aus Alkohol). F: 73°. Sublimiert äußerst leicht und unzersetzt in langen Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, sehr wenig in Wasser. Sehr wenig löslich in Kalilauge und Salzsäure. — Höchst konz. Salpetersäure wirkt unter Bildung von Dimethylnitramin heftig ein (FRANCHIMONT, *R.* **3**, 420). Zerfällt beim Erhitzen im Chlorwasserstoffstrom auf 120° unter Bildung von Dimethylsulfamidsäurechlorid und Dimethylammoniumchlorid (B.).

N.N'.N''-Trimethyl-trisulfimid, Trisulfimid-tris-N-methyläther $C_3H_9O_6N_3S_3 = O_2S{<}{N(CH_3)-SO_2 \atop N(CH_3)-SO_2}{>}N\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Methyljodid und Sulfimidsilber $(SO_2NAg)_3$ in Äther (HANTZSCH, HOLL, *B.* **34**, 3444). — Prismen. F: 121°. Bei stärkerem Erhitzen flüchtig. Mit Wasserdampf leicht flüchtig. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. — Wird durch Alkalien oder Säuren nur schwierig gespalten.

Salpetrigsäure-dimethylamid, N-Nitroso-dimethylamin, Dimethylnitrosamin $C_2H_6ON_2 = (CH_3)_2N\cdot NO$. *B.* u. *Darst.* Entsteht beim Erhitzen von (schwach sauer reagierendem) Dimethylammoniumnitrat auf 170° (VAN ROMBURGH, *R.* **5**, 248). Eine mit H_2SO_4 angesäuerte Lösung von 200 g salzsaurem Dimethylamin in 100 g Wasser wird allmählich mit einer heißen Lösung von 180 g Natriumnitrit in 200 g Wasser versetzt und fast zur Trockne destilliert; man säuert das Destillat mit H_2SO_4 an, destilliert wiederum und scheidet durch Zusatz von Kaliumcarbonat zum Destillat das Nitrosodimethylamin ab (RENOUF, *B.* **13**, 2170). — Gelbliches Öl. Kp_{774}: 153° (korr.) (VAN RO.); Kp_{724}: 148,5° (RE.). $D_4^{18,4}$: 1,0049 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 214); $D_{4\,vac}^{25}$: 1,0018; $D_{4\,vac}^{0}$: 1,0242 (WALDEN, *Ph. Ch.* **55**, 229). Lösungsvermögen für verschiedene Salze: W., *Ph. Ch.* **55**, 683. Ionisierungsvermögen: W., *Ph. Ch.* **54**, 207. $n_\alpha^{18,1}$: 1,43368; $n_\beta^{18,4}$: 1,43743; $n_\gamma^{18,4}$: 1,45506 (BR.). Absorptionsspektrum: BALY, DESCH, *Soc.* **93**, 1759. Innere Reibung bei 0 und 25°: W., *Ph. Ch.* **55**, 229. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 394,3 Calorien (SWIĘTOSLAWSKI, Ж. **41**, 933; *C.* **1909 II**, 2145; *Ph. Ch.* **72**, 62). Dielektrizitätskonstante: W., *Ph. Ch.* **46**, 180. Spezifisches elektrisches Leitvermögen: W., *Ph. Ch.* **46**, 159. Reagiert alkalisch (RENOUF). — Zersetzt sich allmählich beim Aufbewahren (W., *Ph. Ch.* **46**, 159). Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure Dimethylhydrazin (E. FISCHER, *B.* **8**, 1588; RENOUF, *B.* **13**, 2171). Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in salpetrige Säure und Dimethylamin (RE.). — $C_2H_6ON_2 + HCl$. *B.* Beim Einleiten von HCl in die ätherische Lösung (RE.). Nadeln. Wird durch Wasser und Alkohol leicht zersetzt.

N-Nitroso-N-methyl-carbamidsäure-methylester, N-Nitroso-N-methyl-urethylan $C_3H_6O_3N_2 = CH_3\cdot N(NO)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. BRÜHL, SCHOLL, *Ph. Ch.* **25**, 604. — *B.* Aus Methylcarbamidsäuremethylester durch Einleiten von nitrosen Gasen in die wäßr. Lösung oder durch Behandeln mit Natriumnitrit und verdünnter Schwefelsäure (KLOBBIE, *R.* **9**, 139). — Lachsrotes Öl. Kp_{15}: 59—60° (O. SCHMIDT, *Ph. Ch.* **58**, 520). D^{15}: 1,218 (KLOBBIE); D_4^{20}: 1,2105; n_α^{20}: 1,43875; n_D^{20}: 1,44236; n_γ^{20}: 1,46296 (SCH., *Ph. Ch.* **58**, 525, 526). — Läßt sich durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure und Behandlung

des Reaktionsproduktes mit Bromwasser in Dimethyl-tetrazendicarbonsäuredimethylester $CH_3 \cdot N(CO_2 \cdot CH_3) \cdot N:N \cdot N(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_3$ (Syst. No. 400) überführen (KLOBBIE, *R.* **9**, 150). Wird durch wäßr. Ammoniak unter Bildung von Carbamidsäuremethylester, Methylalkohol und Stickstoff zersetzt (KL.).

N-Nitroso-N-methyl-carbamidsäure-äthylester, N-Nitroso-N-methyl-urethan $C_4H_8O_3N_2 = CH_3 \cdot N(NO) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. BRÜHL, SCHOLL, *Ph. Ch.* **25**, 604. — *Darst.* Durch Einleiten von nitrosen Gasen (aus As_2O_3 und Salpetersäure) in ein gekühltes Gemisch von 1 Vol. N-Methyl-urethan und 1 Vol. Äther (v. PECHMANN, *B.* **28**, 856). — Gelbrote Flüssigkeit. Erstarrt nicht bei -20^0 (KLOBBIE, *R.* **9**, 143). Kp_{27}: 70^0 (KLOBBIE, *R.* **9**, 139); Kp_{13}: $65-65,5^0$ (O. SCHMIDT, *Ph. Ch.* **58**, 520). D^{15}: 1,133 (KL.); $D_4^{19,0}$: 1,1402 (BRÜHL, *B.* **36**, 4294); D_4^{20}: 1,1224 (SCHM., *Ph. Ch.* **58**, 525). In allen Verhältnissen mischbar mit Alkohol, Äther, Benzol; schwer löslich in kaltem, etwas leichter in warmem Wasser (KL.). n_α^{20}: 1,43284; n_D^{20}: 1,43632; n_γ^{20}: 1,45584 (SCHM., *Ph. Ch.* **58**, 525, 526); n_α^{19}: 1,43566; n_D^{19}: 1,43905; n_γ^{19}: 1,44807 (BR.). — Nitrosomethylurethan zeigt ein den Diazoverbindungen, speziell dem Diazomethan ähnliches Verhalten und kann zur Einführung von CH_3-Gruppen dienen (BAMBERGER, *B.* **30**, 372, 816 Anm.). Durch Zinkstaub und Essigsäure erfolgt wahrscheinlich die Bildung des Hydrazinderivates $CH_3 \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot NH_2$, das von Oxydationsmitteln leicht in Dimethyl-tetrazen-dicarbonsäureester $CH_3 \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot N:N \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_3$ (Syst. No. 400) übergeführt wird (KLOBBIE, *R.* **9**, 148). Nitrosomethylurethan wird von trocknem Ammoniakgas nicht angegriffen (KL., *R.* **9**, 143). Bei der Einw. von wäßr. Ammoniak entstehen Urethan, Methylalkohol und Stickstoff: $CH_3 \cdot N(NO) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + NH_3 = H_2N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + CH_3 \cdot OH + N_2$ (KL.). Durch Einw. von alkoholischem Alkali entsteht Diazomethan neben anderen Verbindungen (v. PECHMANN, *B.* **27**, 1888; **28**, 856; vgl. **31**, 2640); mit ganz konz. wäßr. Kalilauge bei 0^0 entsteht methyl-azosaures Kalium $CH_3 \cdot N_2 \cdot OK$ (HANTZSCH, LEHMANN, *B.* **35**, 901). Mit Urethan entstehen N-Methyl-urethan, Stickstoff und CO_2 (KL.). Reagiert mit Dimethylamin unter Bildung von N.N-Dimethyl-urethan (KL.). Nitrosomethylurethan reagiert mit Phenylhydrazin unter Bildung von Phenylcarbazinsäureäthylester (WILLSTÄTTER, STOLL, *B.* **42**, 4876). — Nitrosomethylurethan wirkt heftig auf die Haut, die Lungen und Augen (KLOBBIE, *R.* **9**, 143; *B.* **28**, 856). Die Giftigkeit beruht vielleicht auf einer im Organismus stattfindenden Verwandlung in Diazomethan (v. P., *B.* **28**, 856).

N-Nitroso-N-methyl-harnstoff $C_2H_5O_2N_3 = CH_3 \cdot N(NO) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Versetzen einer kalten wäßr. Lösung von salpetersaurem Methylharnstoff mit Natriumnitrit (BRÜNING, *A.* **253**, 6). — Gelbliche Tafeln (aus Äther). Schmilzt (nach dem Trocknen bei 100^0) bei $123-124^0$ unter Zersetzung; leicht löslich in warmem Wasser, in Alkohol und Äther (BR.). — Wird durch Behandlung mit Zinkstaub und Essigsäure und Kochen des Reaktionsproduktes mit Salzsäure in Methylhydrazin übergeführt (BR.). Wird bei längerem Kochen mit Wasser zerstört (BR.). Verwendung zur Methylierung von Phenolen: BAYER & Co., D. R. P. 189843; *C.* **1907** II, 2005.

N-Nitroso-N.N'-dimethyl-harnstoff $C_3H_7O_2N_3 = CH_3 \cdot N(NO) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von salpetriger Säure auf N.N'-Dimethyl-harnstoff (BAYER & Co., D. R. P. 189843; *C.* **1907** II, 2005). — Rötliche Nadeln. Schmilzt bei 96^0 unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Aceton. Verwendung zur Methylierung von Phenolen: B. & Co.

ω-Nitroso-ω.ω'-dimethyl-carbonyldiharnstoff $C_5H_9O_4N_5 = CH_3 \cdot N(NO) \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Man fügt eine konz. wäßr. $NaNO_2$-Lösung zu einer $10-15^0$ warmen wäßr. Lösung von ω.ω'-Dimethyl-carbonyldiharnstoff (E. FISCHER, FRANK, *B.* **30**, 2615). — Gelbliche Flocken. Schmilzt gegen 120^0 unter lebhafter Zersetzung. Verändert sich jedoch schon bei längerem Erhitzen auf 100^0. Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol, etwas leichter in Äther. — Liefert beim Erwärmen mit Wasser N-Methyl-isocyanursäure (Syst. No. 3889) und Methylbiuret $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$.

Salpetersäure-methylamid, N-Nitro-methylamin $CH_4O_2N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot NO_2$ s. **Methylnitramin**, Syst. No. 395.

Salpetersäure-dimethylamid, N-Nitro-dimethylamin, Dimethylnitroamin, Dimethylnitramin $C_2H_6O_2N_2 = (CH_3)_2N \cdot NO_2$. *B.* Beim Erhitzen von Methylnitramin (Syst. No. 395) mit Methyljodid und alkoholischer Kalilauge (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* **7**, 355). Entsteht neben Dimethylisonitramin (Syst. No. 395) aus dem Silbersalze des Methylnitramins und Methyljodid in Äther auf dem Wasserbade (FRANCHIMONT, UMBGROVE, *R.* **15**, 219). Bei der Einw. von Diazomethan auf Methylnitramin (DEGNER, v. PECHMANN, *B.* **30**, 647). Durch Einw. von Diazomethan auf Nitramid in Äther, neben anderen Produkten (HEINKE, *B.* **31**, 1395, 1397). Beim Auflösen des Nitrates von N.N-Dimethylharnstoff $H_2N \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$ in höchst konz. Salpetersäure (FR., *R.* **2**, 123; **3**, 224). Aus N.N-Dimethyl-acetamid und Salpetersäure (D: 1,52) (FR., *R.* **2**, 343) oder besser durch Auflösen

von Benzolsulfonsäuredimethylamid $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3)_2$ in Salpetersäure (D: 1,48) (VAN ROMBURGH, *R.* **3**, 9). Man läßt 10 g Dimethylammoniumnitrat mit 20 g Essigsäureanhydrid unter Umschütteln stehen (BAMBERGER, *B.* **28**, 402; B., KIRPAL, *B.* **28**, 537). — Nadeln (aus Äther). F: 57° (FRANCHIMONT, *R.* **2**, 123, 343; VAN ROMBURGH, *R.* **3**, 9), 58° (FR., *R.* **3**, 224). Kp_{759}: 187° (VAN R.). Schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig (FR., *R.* **2**, 123). Mit Wasserdampf destillierbar (FR., *R.* **2**, 123). $D_4^{72,3}$: 1,1090 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 388). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol (FR., *R.* **2**, 123; **3**, 225). $n_\alpha^{72,3}$: 1,44246; $n_D^{72,3}$: 1,44622; $n_\gamma^{72,3}$: 1,46519 (BRÜHL). — Liefert bei der Reduktion mit verdünnter Essigsäure und Zinkstaub Dimethylhydrazin und etwas Dimethylamin (FR., *R.* **3**, 427). Gibt, in essigsaurer Lösung mit Zink bei Gegenwart von aromatischen Aminen behandelt, Farbstoffe (FR., *R.* **16**, 227). Zerfällt beim Kochen mit 5%iger Kalilauge unter Bildung von Kaliumnitrit, Ameisensäure, Methylamin, wenig Dimethylamin (VAN ERP, *R.* **14**, 51) und Methylalkohol (FRANCHIMONT, VAN ERP, *R.* **14**, 247). Beim Erhitzen von 1 g Dimethylnitramin mit 4 g KOH und 5 Tropfen Wasser auf 190° entstehen: Formaldehyd, Methylamin und Kaliumnitrit (V. E., *B.* **29**, 475).

Dimethylisonitramin $C_2H_6O_2N_2 = CH_3 \cdot N_2O \cdot O \cdot CH_3$ s. Syst. No. 395.

N.N'-Dinitro-N.N'-dimethyl-oxamid $C_4H_6O_6N_4 = CH_3 \cdot N(NO_2) \cdot CO \cdot CO \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$. *Darst.* Man löst 30 g Dimethyloxamid allmählich in 150 g höchst konz. Salpetersäure (D^{15}: 1,523), ohne abzukühlen, läßt 1 Stunde lang stehen und gießt dann in 1800 g kaltes Wasser (FRANCHIMONT, *R.* **13**, 311; vgl. *R.* **2**, 96; **4**, 197). Man trägt 100 g destillierte Schwefelsäure unter Kühlung in eine Lösung von 20 g N.N'-Dimethyl-oxamid in 50 ccm roher Salpetersäure ein und gießt auf Eis (THIELE, C. MEYER, *B.* **29**, 961 Anm.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 124° (FR., *R.* **2**, 96). Löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther und Chloroform (FR., *R.* **4**, 198), sehr wenig in Wasser (FR., *R.* **2**, 97). — Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Bildung von Wasser, CO_2, NO, Dicyan (?) und CO (?) (FR., *R.* **2**, 97; **4**, 199). Durch Behandlung mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung wird Dimethyloxamid regeneriert (FR., *R.* **4**, 199). Wird durch Aufkochen mit konz. Salzsäure nicht verändert, konz. Schwefelsäure spaltet Salpetersäure ab (FR., *R.* **4**, 198). Beim Behandeln mit überschüssigem wäßr. Ammoniak (FR., KLOBBIE, *R.* **8**, 295) oder beim Kochen mit einem geringen Überschuß Barytwasser (FR., *R.* **13**, 313) entstehen die entsprechenden Salze des Methylnitramins (Syst. No. 395).

N.N'-Dinitro-N.N'-dimethyl-malonamid $C_5H_8O_6N_4 = CH_3 \cdot N(NO_2) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Man trägt 1 Tl. N.N'-Dimethyl-malonamid in 10 Tle. höchst konz. Salpetersäure unter Abkühlen ein, läßt 24 Stunden stehen, fällt dann mit Wasser, neutralisiert das Filtrat mit Soda und schüttelt mit Äther aus (FRANCHIMONT, *R.* **4**, 200). — Prismen (aus Essigester). F: 150°. Sehr leicht löslich in Essigester, leicht in Äther, sehr schwer in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Ligroin.

N-Nitro-N-methyl-carbamidsäure-methylester, N-Nitro-N-methyl-urethylan $C_3H_6O_4N_2 = CH_3 \cdot N(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des Methylnitramins (Syst. No. 395) und Chlorameisensäuremethylester (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* **8**, 297). — Flüssig. — Bei der Einw. von Ammoniakgas auf die ätherische Lösung entstehen Carbamidsäuremethylester und das Ammoniumsalz des Methylnitramins.

N-Nitro-N-methyl-carbamidsäure-äthylester, N-Nitro-N-methyl-urethan $C_4H_8O_4N_2 = CH_3 \cdot N(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von ätherischem Diazomethan auf Nitrourethan (Bd. III, S. 125) (HEINKE, *B.* **31**, 1395, 1397). Bei 8-stündigem Verreiben von 5 g Nitrourethan-Silber mit 4 g Methyljodid und 25 ccm Äther (THIELE, LACHMAN, *A.* **288**, 291). — Öl. D_4^{23}: 1,2288 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 388). n_α^{24}: 1,44507; n_D^{23}: 1,44826; n_γ^{23}: 1,46330 (BR.). — Verpufft etwas oberhalb 100° (H.). Beim Behandeln der äther. Lösung mit Ammoniakgas entstehen Urethan und das Ammoniumsalz des Methylnitramins (H.; TH., L.; FRANCHIMONT, *R.* **13**, 309).

N-Nitro-N-methyl-harnstoff $C_2H_5O_3N_3 = CH_3 \cdot N(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Nitrieren von Methylharnstoff mit Äthylnitrat + konz. Schwefelsäure, neben Methylnitramin (DEGNER, V. PECHMANN, *B.* **30**, 652). — Nadeln (aus heißem Benzol). Schmilzt bei 156—157° unter Zersetzung. Verflüchtigt sich bei 100°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Gibt beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak auf 100° Methylnitramin. — Kaliumsalz $KC_2H_4O_3N_3$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Schmilzt bei 160° unter Zersetzung.

Äthansulfonsäure-[N-nitro-methylamid] $C_3H_8O_4N_2S = CH_3 \cdot N(NO_2) \cdot SO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Eintragen von 1 Gew.-Tl. Äthansulfonsäuremethylamid (S. 83) in 5 Gew.-Tle. Salpetersäure (D^{15}: 1,5) (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* **5**, 278). — Farbloses Öl. Erstarrt bei 0° krystallinisch und schmilzt bei +11°. Zersetzt sich bei der Destillation völlig. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich in Äther, sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

N.N'-Dinitro-N.N'-dimethyl-sulfamid $C_2H_6O_6N_4S = CH_3 \cdot N(NO_2) \cdot SO_2 \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Beim Auflösen von 1 Gew.-Tl. N.N'-Dimethyl-sulfamid in 10 Gew.-Tln. höchst konz.

Salpetersäure (FRANCHIMONT, *R.* **3**, 419). — Krystalle (aus Benzol). F: 90°. Etwas löslich in Wasser, sehr leicht in Chloroform und Benzol, reichlich in heißem Alkohol, weniger in Äther und Petroläther, schwer in Wasser. — Der Dampf explodiert bei ca. 160°.

Phosphorsäure-dichlorid-methylamid, „Methylamin-N-oxychlorphosphin" $CH_4ONCl_2P = CH_3 \cdot NH \cdot POCl_2$. *B.* Aus 6,75 g Methylammoniumchlorid und 30 g $POCl_3$ durch Erhitzen unter Rückfluß (MICHAELIS, *A.* **326**, 172). — Stechend riechende Flüssigkeit. Kp_{27}: 132°. — Wird von Wasser fast ebenso leicht wie $POCl_3$ zersetzt.

Thiophosphorsäure-dichlorid-methylamid, „Methylamin-N-sulfochlorphosphin" $CH_4NCl_2SP = CH_3 \cdot NH \cdot PSCl_2$. *B.* Bei 18-stündigem Erhitzen von 6,75 g salzsaurem Methylamin mit 34 g Phosphorsulfochlorid am Rückflußkühler (MICHAELIS, MENTZEL, *A.* **326**, 201). — Farblose oder schwach gelbe, leicht bewegliche Flüssigkeit von etwas stechendem Geruch. Kp_{33}: 115°.

Phosphorsäure-diäthylester-dimethylamid $C_6H_{16}O_3NP = (CH_3)_2N \cdot PO(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 5 g Phosphorsäure-dichlorid-dimethylamid (s. u.) in trocknem Äther und einer Lösung von 1,42 g Natrium in überschüssigem absolutem Alkohol (MICHAELIS, *A.* **326**, 180). — Angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp_5: 85—90°. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther.

Phosphorsäure-dichlorid-dimethylamid, „Dimethylamin-N-oxychlorphosphin" $C_2H_6ONCl_2P = (CH_3)_2N \cdot POCl_2$. *B.* Man kocht Dimethylammoniumchlorid mit einem großen Überschuß von $POCl_3$ am Rückflußkühler (MI., *A.* **326**, 179). — Farblose Flüssigkeit von schwach pfefferartigem Geruch. Kp: 194—195°; Kp_{22}: 90—91°. — Wird bei kurzem Kochen mit Wasser völlig zersetzt.

Orthophosphorsäure-tetrachlorid-dimethylamid, „Dimethylamin-N-tetrachlorphosphin" $C_2H_6NCl_4P = (CH_3)_2N \cdot PCl_4$. — Doppelverbindung $C_2H_6NCl_4P + PCl_5$. *B.* Aus Dimethylammoniumchlorid und PCl_5 in reinem Chloroform auf dem Wasserbade (MI., *A.* **326**, 160). — Zersetzt sich bei 242—244°.

Thiophosphorsäure-O.O-diäthylester-dimethylamid $C_6H_{16}O_2NSP = (CH_3)_2N \cdot PS(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Thiophosphorsäure-dichlorid-dimethylamid (s. u.) in trocknem Äther und einer Lösung von Natrium in überschüssigem Alkohol (MI., *A.* **326**, 210). — Farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp_{45}: 107°. Unlöslich in Wasser.

Thiophosphorsäure-dichlorid-dimethylamid, „Dimethylamin-N-sulfochlorphosphin" $C_2H_6NCl_2SP = (CH_3)_2N \cdot PSCl_2$. *B.* Beim Erhitzen von 10 g salzsaurem Dimethylamin mit 35 g Phosphorsulfochlorid (Ausbeute 90% der Theorie) (MI., *A.* **326**, 210). — Farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp_{16}: 85—90°.

2. Aminoäthan, Äthylamin $C_2H_7N = C_2H_5 \cdot NH_2$.

Bildung, Darstellung.

B. Äthylamin entsteht neben den höheren Äthylierungsstufen des Ammoniaks beim Erhitzen von alkoholischem oder wäßr. Ammoniak mit Äthylchlorid, Äthylbromid oder Äthyljodid im geschlossenen Gefäß auf 100° (A. W. HOFMANN, *A.* **73**, 91; **74**, 159; *J.* **1861**, 494; *B.* **3**, 111; GROVES, *Soc.* **13**, 331); zwischen gasförmigem Ammoniak und Äthylchlorid erfolgt keine Reaktion, selbst nicht beim Erhitzen auf 175° unter 70 Atm. Druck (VINCENT, CHAPPUIS, *Bl.* [2] **45**, 503). Die ganze Reihe der äthylierten Ammoniake entsteht auch, wenn Äthyljodid mit weißem Präcipitat H_2NHgCl und etwas Wasser im geschlossenen Gefäß im Wasserbade erhitzt wird (SONNENSCHEIN, *A.* **101**, 21, 25). Äthylamin entsteht neben Äthan aus Äthyljodid und einer Lösung von Natriumammonium in verflüssigtem Ammoniak (LEBEAU, *C. r.* **140**, 1264; *Bl.* [3] **33**, 1093). Aus Äthyljodid und Natriumamid bei —40° in Gegenwart von verflüssigtem Ammoniak (L., *C. r.* **140**, 1265; *Bl.* [3] **33**, 1093). — Äthylamin entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von Äthylalkohol mit Salmiak auf 300—400° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] **38**, 63; WEITH, *B.* **8**, 458); leichter, aber neben Äthylen und viel Diäthylamin und Triäthylamin, aus Äthylalkohol und Chlorzinkammoniak bei 260° (MERZ, GASIOROWSKI, *B.* **17**, 637). Neben Diäthylamin beim Erhitzen von Phospham PN_2H mit Äthylalkohol auf 225° unter Druck (VIDAL, *C. r.* **112**, 950; D. R. P. 64346; *Frdl.* **3**, 13). Beim Erhitzen von Acetamid (auch von benzoesaurem Ammonium) mit Äthylalkohol (BAUBIGNY, *C. r.* **95**, 646; s. ferner SEIFERT, *B.* **18**, 1357). Bei der Einw. von trocknem Ammoniakgas auf entstehendes Natriumalkoholat wird etwas Äthylamin gebildet (KÖHLER, *B.* **11**, 2094). — Durch Erhitzen von Äthylnitrat mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (LEA, *J.* **1861**, 493; HEINTZ, *A.* **127**, 43). Aus äthylschwefelsaurem Kalium (oder Barium) und alkoholischem Ammoniak bei 120° (ERLENMEYER, CARL, *J.* **1875**, 617; vgl. KÖHLER, *B.* **11**, 1926). Durch Einw. von äthylschwefelsaurem Kalium auf Natriumamid (TITHERLEY, *Soc.* **79**, 399). Das äthylschwefelsaure Salz des Äthylamins entsteht beim Einleiten von NH_3 in eine Benzollösung von Diäthyl-

sulfat (KLASON, LUNDVALL, *B.* **13**, 1701). Durch Erhitzen von Benzoesäureäthylester mit alkoholischem Ammoniak können die benzoesauren Salze des Äthylamins, Diäthylamins und Triäthylamins gebildet werden (BAUBIGNY, *C. r.* **95**, 646).

Äthylamin entsteht aus Nitroäthan durch Reduktion mit Eisen und Essigsäure (V. MEYER, *A.* **171**, 25), durch Reduktion mit überschüssigem Wasserstoff in Gegenwart von fein verteiltem Nickel bei 200° (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **135**, 227), sowie durch elektrolytische Reduktion in schwefelsaurer Lösung bei 70—75° (PIERRON, *Bl.* [3] **21**, 784). — Aus Aldehydammoniak (Syst. No. 3796) mit Zinkfeile und Salzsäure in der Kälte (TRILLAT, FAYOLLAT, *Bl.* [3] **11**, 24; JEAN, *Bl.* [3] **13**, 474; vgl. auch Höchster Farbwerke, D. R. P. 73812; *Frdl.* **3**, 15). Durch elektrochemische Reduktion von Aldehydammoniak bezw. von Tris-äthylidenimin (Syst. No. 3796) in schwefelsaurer Lösung (KNUDSEN, D. R. P. 143197; *C.* **1903** II, 271; *B.* **42**, 4002; vgl. Höchster Farbw. D. R. P. 148054; *C.* **1904** I, 134). Neben Anilin aus Äthylidenphenylhydrazin in alkoholischer Lösung durch Reduktion mit Natriumamalgam und Eisessig (TAFEL, *B.* **19**, 1926; **22**, 1854) oder durch elektrolytische Reduktion (TAFEL, PFEFFERMANN, *B.* **35**, 1512). — Durch Reduktion von Acetamid mit Natrium in siedendem Amylalkohol (GUERBET, *C. r.* **129**, 62; *Bl.* [3] **21**, 778). Durch Reduktion von Acetamid mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 230°, bezw. von Kupfer bei 260—280°, neben etwas Diäthylamin und NH_3 (SABATIER, MAILHE, *A. ch.* [8] **16**, 107). Aus Acetonitril durch Reduktion mit Zink und verdünnter Schwefelsäure (MENDIUS, *A.* **121**, 142) oder mit Wasserstoff und kolloidalem Palladium in schwach salzsaurer Lösung (SKITA, *B.* **42**, 1636).

Äthylamin wird durch Behandlung einer Mischung von Propionamid und Brom mit Kalilauge erhalten (A. W. HOFMANN, *B.* **15**, 767). Durch Verseifen von N-Äthyl-oxamidsäure (aus Oxamidsäure und äthylschwefelsaurem Natrium) mit verdünnter Schwefelsäure (H. BAUM, D. R. P. 77597; *Frdl.* **4**, 29). Aus N-Äthyl-urethan oder N.N'-Diäthyl-harnstoff (Umwandlungsprodukten des Propionylazids) durch konz. Salzsäure bei 135° (CURTIUS, HILLE, *J. pr.* [2] **64**, 410). — Aus Äthylisocyanid durch Behandlung mit Säuren (GAUTIER, *A.* **146**, 122). Aus Äthylisocyanat oder N.N'.N''-Triäthyl-isocyanursäure (Syst. No. 3889) durch Erhitzen mit Kali (WURTZ, *A.* **71**, 330). Aus Äthylsenföl durch Erhitzen mit Wasser auf 200° oder mit konz. Salzsäure auf 100° (A. W. HOFMANN, *B.* **1**, 180). Aus Äthylsenföl durch konz. Schwefelsäure in heftiger Reaktion (A. W. H., *B.* **1**, 181).

Äthylamin entsteht bei der trocknen Destillation von Alanin (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* **101**, 297). Bei der trocknen Destillation der Schlempe aus Rübenmelasse (DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [5] **23**, 317). — Bei der Fäulnis der Hefe (HESSE, *J.* **1857**, 403) und des Weizenmehls (SULLIVAN, *J.* **1858**, 231).

Darst. Man erhitzt Äthylchlorid mit der äquimolekularen Menge alkoholischen Ammoniaks mehrere Stunden unter Druck auf 100° (DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [5] **23**, 345; vgl. A. W. HOFMANN, *B.* **3**, 109; s. auch MEYER-JACOBSON, Lehrb. d. org. Chemie 2. Aufl. Bd. I, Teil I [Leipzig 1907], S. 370). Über Trennung von den daneben entstehenden höheren Äthylderivaten des Ammoniaks s. u. — Man erhitzt 11 kg oxamidsaures Natrium mit 20 kg äthylschwefelsaurem Natrium und 20 l Wasser im Autoklaven 8—10 Stunden auf 180—200° und verseift das entstandene N-äthyl-oxamidsaure Natrium durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (BAUM, D. R. P. 77597; *Frdl.* **4**, 29). — Darstellung von Äthylamin durch Zerlegung von N-Äthyl-phthalimid in Äthylamin und Phthalsäure: GABRIEL, *B.* **20**, 2225; **24**, 3104.

Trennung von Äthylamin, Diäthylamin, Triäthylamin und Tetraäthylammoniumhydroxyd voneinander und von Ammoniak. Bei der Darstellung der Äthylderivate des Ammoniaks aus Äthylchlorid und Ammoniak in Alkohol scheidet sich die Hauptmenge des entstandenen Salmiaks in festem Zustande ab; die vollständige Befreiung des Mono-, Di- und Triäthylamins von Ammoniak gelingt durch Überführung in die Sulfate, da Ammoniumsulfat in Alkohol noch weniger löslich als Salmiak ist (LEA, *J.* **1861**, 493; DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [5] **23**, 346). Über Befreiung des Mono-, Di- und Triäthylamins von Ammoniak durch Quecksilberoxyd vgl. FRANÇOIS, *C. r.* **144**, 567, 569.

Von Tetraäthylammoniumsalz trennt man die niedrigeren Äthylierungsstufen des Ammoniaks durch Destillation mit Ätzalkalien, durch welche das quartäre Salz nicht zerlegt wird (vgl. A. W. HOFMANN, *Proc. Royal Soc. London* **11**, 67; DUV., BU., *A. ch.* [5] **23**, 351).

Zur Trennung von Äthylamin, Diäthylamin und Triäthylamin voneinander versetzt man die wäßr. Lösung bei 0° mit so viel Oxalester als zur quantitativen Bildung von N.N'-Diäthyl-oxamid nötig wäre, wenn die Alkalität der wäßr. Lösung ausschließlich durch Äthylamin verursacht würde; durch den Oxalester wird das Äthylamin in das in kaltem Wasser schwer lösliche krystallinische N.N'-Diäthyl-oxamid $C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$, das Diäthylamin in den flüssigen Diäthyloxamidsäureäthylester $(C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$ übergeführt, während das Triäthylamin nicht reagiert. Man filtriert nach 24 Stunden den gebildeten krystallinischen Niederschlag von N.N'-Diäthyl-oxamid ab, destilliert das Filtrat, wobei

Triäthylamin übergeht und noch etwas N.N'-Diäthyl-oxamid ausfällt, und kocht dann die sirupöse Mutterlauge von N.N'-Diäthyl-oxamid zwölf Stunden lang mit dem zehnfachen Volumen Wasser, wodurch der Diäthyloxamidsäureäthylester in das saure Oxalat des Diäthylamins übergeht, das beim Konzentrieren und Abkühlen der Lösung auskrystallisiert; seine Mutterlauge liefert beim erneuten Kochen mit Wasser weitere Mengen des sauren oxalsauren Diäthylamins; durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Wasser und Zersetzung mit Kali gewinnt man daraus reines Diäthylamin. Aus dem wiederholt umkrystallisierten N.N'-Diäthyl-oxamid erhält man durch Zersetzung mit KOH reines Äthylamin (DU., BU., *A. ch.* [5] **23**, 347; vgl. A. W. HOFMANN, *J.* **1861**, 494; *B.* **3**, 776; HEINTZ, *A.* **127**, 46; WALLACH, *A.* **184**, 62; **214**, 267). — Sättigt man eine nicht zu konzentrierte Lösung von Äthylamin, Diäthylamin und Triäthylamin in der Wärme mit fester Pikrinsäure, so krystallisiert zuerst das Pikrat des Triäthylamins in gelben Nadeln, hierauf das des Äthylamins in kurzen, braunen Prismen (beide in kaltem Wasser wenig löslich); zuletzt schießt das in Wasser sehr leicht lösliche Pikrat des Diäthylamins an (LEA, *J.* **1861**, 493; vgl. auch *J.* **1862**, 332). — Salzsaures Äthylamin läßt sich von salzsaurem Diäthylamin durch Behandeln mit Chloroform trennen; in diesem ist das salzsaure Äthylamin sehr wenig löslich (KNUDSEN, *B.* **42**, 4002). — Abtrennung des Diäthylamins als Nitrosamin s. bei Diäthylamin, S. 96.

Physikalische Eigenschaften des Äthylamins
(auch Allgemeines über Verhalten als Base [vgl. dazu S. 30]).

Äthylamin ist eine leicht bewegliche, stark ammoniakalisch riechende, brennend schmeckende, mit bläulicher Farbe brennbare Flüssigkeit (WURTZ, *A.* **71**, 339; *A. ch.* [3] **30**, 471). F: $-83,8^0$ (LADENBURG, KRÜGEL, *B.* **33**, 638), $-79,0^0$ (PICKERING, *Soc.* **63**, 156). Kp: $18,5^0$ (VINCENT, CHAPPUIS, *C. r.* **103**, 379; *J.* **1886**, 202), $18,7^0$ (WURTZ, *A.* **76**, 325; *A. ch.* [3] **30**, 467), $19-20^0$ (LA., KRÜ., *B.* **33**, 638). D^{-2}: 0,708 (HOFMANN, *B.* **22**, 704); D^8: 0,6964 (WURTZ, *A.* **76**, 325; *A. ch.* [3] **30**, 467); D_4^4: 0,7013, D_{10}^{10}: 0,6946, D_{15}^{15}: 0,6892 (PERKIN, *Soc.* **55**, 691). — Mischt sich mit Wasser in jedem Verhältnis (WURTZ, *A.* **71**, 339); die wäßr. Lösung trennt sich bei Zusatz von überschüssigem festen Kali in 2 Schichten (WALLACH, *B.* **7**, 327 Anm.). Wärmetönung beim Lösen von Äthylamin in Wasser: ISAMBERT, *C. r.* **105**, 1173. Ein Gemenge gleicher Volume Äthylamin und Wasser zeigt $7^0/_0$ Zusammenziehung (ISA.). Verhalten des Äthylamins als Lösungsmittel für anorganische Salze, Leitfähigkeiten der Lösungen in Äthylamin: SHINN, *C.* **1908 I**, 196. Kompressibilität des Äthylamins und seiner wäßr. Lösung: ISAMBERT. Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* **66**, 393. — Bildungswärme: LEMOULT, *C. r.* **143**, 747; *A. ch.* [8] **10**, 403. Molekulare Verbrennungswärme für gasförmiges Äthylamin bei konstantem Volumen: 408,5 Cal., bei konstantem Druck: 409,7 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [5] **23**, 244), 415,67 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* **52**, 343; Thermochemische Untersuchungen, Bd. IV [Leipzig 1886], S. 137); für flüssiges Äthylamin bei konstantem Volumen: 409,2 Cal., bei konstantem Druck: 409,9 Cal. (LEMOULT, *C. r.* **143**, 747; *A. ch.* [8] **10**, 403). Wärmeleitfähigkeit des Äthylamindampfes: PAULI, *Ann. d. Physik* [4] **23**, 907. Kritische Temperatur: SCHMIDT, *A.* **266**, 288; VINCENT, CHAPPUIS, *C. r.* **103**, 379; *J.* **1886**, 202. Kritischer Druck: VINC., CHAP. — Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* **55**, 748. Dielektrizitätskonstante: SCHLUNDT, *C.* **1902 I**, 3. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25^0: $5,6 \times 10^{-4}$ (BREDIG, *Ph. Ch.* **13**, 295; vgl. auch OSTWALD, *J. pr.* [2] **33**, 360). Äthylamin treibt Ammoniak aus seinen Salzen aus, so daß man beim Abdampfen von Salmiak mit überschüssigem Äthylamin reines salzsaures Äthylamin erhält (WURTZ, *A.* **76**, 327). Einw. von gasförmigem Ammoniak auf festes Äthylammoniumchlorid: BIDET, *C. r.* **133**, 238.

Chemisches Verhalten des Äthylamins.

Verhalten des Äthylamins als Base siehe am Schluß des vorstehenden Abschnitts.

Äthylamin zerfällt bei 1240^0 unter Bildung von viel HCN und CH_4 (A. MÜLLER, *Bl.* [2] **45**, 439). Einw. der dunklen elektrischen Entladung auf Äthylamin in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 777. Zerfall des Äthylamins beim Überleiten mit Wasserdampf über glühendes Platin: TRILLAT, *C. r.* **136**, 54. — Beim Schütteln einer wäßr. Äthylaminlösung mit Sauerstoff in Gegenwart von Kupfer entstehen Acetaldehyd und NH_3 (W. TRAUBE, SCHÖNEWALD, *B.* **39**, 179). Chromsäure-Gemisch oxydiert zu Stickstoff und CO_2 (DE CONINCK, COMBE, *C. r.* **127**, 1222). Die Oxydation des Äthylamins mit Sulfomonopersäure führt zu Acetaldoxim, Acethydroxamsäure, Nitroäthan, Acetonitril und Essigsäure (BAMBERGER, *B.* **35**, 4294; **36**, 711). Festes Kaliumpermanganat wirkt auf Äthylamin unter Entstehung von Acetaldehyd und Stickstoff ein (CARSTANJEN, *J. pr.* [1] **89**, 486; *J.* **1863**, 327). Von schwefelsaurer Permanganatlösung wird Äthylamin auch beim Kochen kaum angegriffen (VORLÄNDER, BLAU, WALLIS, *A.* **345**, 256, 267). — Beim Erhitzen von Äthylamin mit überschüssigem Jodwasserstoff entstehen Äthan und NH_3 (BERTHELOT, *J.* **1867**, 347).

Durch Einw. von Chlor auf die verdünnte wäßr. Lösung des Äthylamins entsteht Äthyl-

dichloramin $C_2H_5 \cdot NCl_2$ (WURTZ, *A.* **76**, 327). Die Lösung des salzsauren Äthylamins gibt beim Mischen mit NaOCl-Lösung das Äthylchloramin $C_2H_5 \cdot NHCl$ (vgl. BERG, *A. ch.* [7] **3**, 308, 319), beim Destillieren mit Chlorkalk das Äthyldichloramin $C_2H_5 \cdot NCl_2$ (TSCHERNIAK, *B.* **9**, 146). — Salzsaures Äthylamin zerfällt bei der trocknen Destillation in Mono- und Diäthylamin, NH_3, C_2H_4 und C_2H_5Cl (FILETI, PICCINI, *B.* **12**, 1508; vgl. A. W. HOFMANN, *J.* **1860**, 343). — Äthylamin reagiert mit Schwefelchlorid SCl_2 in Lösung unter Bildung der Verbindung ($S:N \cdot C_2H_5)_4$ (S. 94) (LENGFELD, STIEGLITZ, *B.* **28**, 2742). Thionylchlorid $SOCl_2$ wirkt in ätherischer Lösung heftig ein unter Bildung von Thionyläthylamin (S. 128) (MICHAELIS, STORBECK, *A.* **274**, 188). Bei der Einw. von Schwefelsäureanhydrid entsteht N-Äthyl-sulfamidsäure (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* **16**, 1265). — Mit Nitrosylchlorid in Äther entsteht Diäthylnitrosoamin $(C_2H_5)_2N \cdot NO$ (SSOLONINA, *C.* **1898** II, 888). Salzsaures Äthylamin gibt bei der Umsetzung mit Silbernitrit eine Lösung von salpetrigsaurem Äthylamin, die sich beim Erwärmen unter Bildung von N_2 und $C_2H_5 \cdot OH$ zersetzt (LINNEMANN, *A.* **144**, 131; vgl. auch: A. W. HOFMANN, *A.* **75**, 362; EULER, *C.* **1903** II, 1165). Phosphortrichlorid reagiert heftig unter Bildung von $C_2H_5 \cdot NH \cdot PCl_2$ (MICHAELIS, *A.* **326**, 149). — Bindung von CO_2 durch Äthylamin in Gegenwart von Kalkmilch: SIEGFRIED, NEUMANN, *H.* **54**, 434. — Äthylamin löst Caesium in der Kälte zu einer unbeständigen blauen Flüssigkeit, die sich rasch unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung von Caesiumäthylamid $C_2H_5 \cdot NHCs$, zersetzt (RENGADE, *C. r.* **141**, 196; *A. ch.* [8] **11**, 398). Zirkontetrajodid verbindet sich mit 6 Mol. Äthylamin unter heftiger Erwärmung (STÄHLER, DENK, *B.* **38**, 2617). Chromichlorid gibt die Verbindung $5C_2H_5 \cdot NH_2 + CrCl_3 + H_2O$ (LANG, CARSON, *Am. Soc.* **26**, 758). Äthylamin fällt aus Cuprisalz zunächst $Cu(OH)_2$ und löst es dann mit dunkelblauer Farbe (TSCHUGAJEW, *B.* **40**, 173). Zur Löslichkeit von Chlorsilber und Bromsilber in Äthylaminlösungen vgl.: EULER, *B.* **36**, 2878; BODLÄNDER, EBERLEIN, *B.* **36**, 3947. Äthylamin gibt mit NESSLERS Reagens einen weißen Niederschlag (CHARITSCHKOW, *C.* **1907** I, 1730). Aluminiumhydroxyd löst sich leicht in überschüssigem wäßr. Äthylamin (Trennung von Al_2O_3 und Fe_2O_3) (WURTZ, *A.* **76**, 326; E. MEYER, *J. pr.* [1] **67**, 148; *J.* **1856**, 520; LEA, *J.* **1862**, 330; RENZ, *B.* **36**, 2753). Verhalten verschiedener Metallsalzlösungen gegen Äthylamin: E. MEYER, *J.* **1856**, 520; LEA, *J.* **1862**, 330.

Äthylamin reagiert in alkoholischer Lösung mit Chloroform und KOH heftig unter Entwicklung des furchtbaren Geruchs nach Äthylisocyanid („Isonitril-Reaktion") (A. W. HOFMANN, *A.* **146**, 109; *B.* **3**, 767). — Mit Formaldehyd in wäßr. Lösung entsteht Äthylaminomethanol $C_2H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot OH$ (HENRY, *B.* **28** Ref., 851). Mit Acetaldehyd entsteht Äthyläthylidenimin $C_2H_5 \cdot N:CH \cdot CH_3$ (HENRY, *C. r.* **120**, 838). — Beim Erhitzen von essigsaurem Äthylamin entsteht Essigsäureäthylamid (MUSSELIUS, *C.* **1900** I, 1071). Beim Erhitzen von neutralem oxalsaurem Äthylamin entsteht N.N'-Diäthyl-oxamid (WURTZ, *A.* **76**, 334). Beim Erhitzen von saurem oxalsaurem Äthylamin bis 260° entstehen N.N'-Diäthyloxamid und N-Äthyl-formamid (HOLLEMAN, *R.* **13**, 416). Äthylamin reagiert auch mit Säureestern unter Bildung von N-äthylierten Säureamiden, z. B. mit Oxalsäureester unter Bildung von N.N'-Diäthyl-oxamid und von N-Äthyl-oxamidsäureäthylester (WURTZ, *A. ch.* [3] **30**, 490; *A.* **76**, 334; WALLACH, *A.* **184**, 33, 58). Leitet man Phosgen über salzsaures Äthylamin bei 250—300°, so entsteht N-Äthyl-carbamidsäurechlorid (GATTERMANN, *A.* **244**, 36). Schwefelkohlenstoff wirkt auf alkoholische Äthylaminlösung unter Bildung von äthyldithiocarbamidsaurem Äthylamin $C_2H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot S \cdot NH_3 \cdot C_2H_5$ (A. W. HOFMANN, *B.* **1**, 25), welches beim Erwärmen mit Quecksilberchlorid- oder Eisenchloridlösung das durch seinen Geruch leicht erkennbare Äthylsenföl liefert („Senfölprobe"; vgl. A. W. HOFMANN, *B.* **3**, 768; **8**, 107; WEITH, *B.* **8**, 461). Äthylamin gibt in wäßr. Lösung mit Chloracetylcyanessigester $CH_2Cl \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ und Natronlauge γ-Äthylamino-α-cyan-acetessigsäure-äthylester neben 1-Äthyl-2.4-dioxo-3-cyan-pyrrol-tetrahydrid (BENARY, *B.* **41**, 2407).

Analytisches.

Mikrochemische Reaktionen und Nachweis des Äthylamins: BOLLAND, *M.* **29**, 972.
Prüfung auf Ammoniak und Bestimmung desselben: FRANÇOIS, *C. r.* **144**, 857.
Trennung von Äthylamin, Diäthylamin, Triäthylamin und Tetraäthylammoniumhydroxyd voneinander und von Ammoniak s. S. 88.

Hydrate des Äthylamins.

$2C_2H_7N + H_2O$. Erstarrungspunkt: —71,2° (PICKERING, *Soc.* **63**, 156). — $C_2H_7N + H_2O$. Flüssig. $D^{13,3}$: 0,8512 (HENRY, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **27**, 453; *B.* **27**, Ref. 579). — $C_2H_7N + 5^1/_2 H_2O$. Erstarrungspunkt: —7,48° (PICKERING, *Soc.* **63**, 156).

N-Metallderivate des Äthylamins, Metall-äthylamide.

Kaliumäthylamid $C_2H_5 \cdot NHK$. *B.* Durch gelindes Erhitzen von Kalium in Äthylamingas (TITHERLEY, *Soc.* **71**, 463). — Grauweiße feste Masse; schmilzt zwischen 200° und 300° zu grünlicher Flüssigkeit.

Caesiumäthylamid $C_2H_5\cdot NHCs$. *B.* Aus Äthylamin und Caesium (RENGADE, *C. r.* **141**, 196; *A. ch.* [8] **11**, 398). — Weiße Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 105—110°. Wird an der Luft gelb, explodiert beim Erhitzen. Sehr leicht löslich in Äthylamin. — Zersetzt sich mit Wasser in Äthylamin und CsOH. Entwickelt beim Erhitzen auf 105—110° Wasserstoff, CH_4 und C_2H_6.

Zink-bis-äthylamid $(C_2H_5\cdot NH)_2Zn$. *B.* Aus Äthylamin und $Zn(C_2H_5)_2$ (GAL, *Bl.* [2] **39**, 583).

Verbindung $C_4H_{10}N_2Cl_2Hg_3 = [C_2H_5\cdot N(HgCl)]_2Hg$. *B.* Aus $HgCl_2$ in Wasser mit überschüssiger 10%iger Äthylaminlösung in gelinder Wärme (STRÖMHOLM, *Z. a. Ch.* **57**, 93). — Weiß, amorph; löslich in Salzsäure.

Salze des Äthylamins mit anorganischen Säuren.

$C_2H_7N + HCl = C_2H_5\cdot NH_3Cl$ (Äthylammoniumchlorid). Monokline (WAGNER, *Z. Kr.* **43**, 153; MARAIS, *C. r.* **148**, 45; *C.* **1909** I, 1538; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 169) Tafeln (aus Alkohol). D: 1,216 (WAG.). Über die Existenz weiterer krystallographischer Modifikationen und über die Isodimorphie von Äthylammonium-chlorid und -bromid vgl. WAG.; MAR. Über den Schmelzpunkt des Äthylammoniumchlorids finden sich folgende Angaben: 76—78° (WURTZ, *A.* **76**, 329), 95—96° (aus Alkohol krystallisiert), 109° (aus Alkohol durch Äther abgeschieden) (CURTIUS, HILLE, *J. pr.* [2] **64**, 410), 113° (WAG.). Äthylammoniumchlorid ist zerfließlich (WAG.). Löslich in 0,42 Tln. Wasser bei 17° (SCHIFF, MONSACCHI, *Ph. Ch.* **24**, 513). Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Chloroform, Aceton (WAG.), unlöslich in Äther (C., H.). Brechungsvermögen der wäßr. Lösung: KANONNIKOW, *J. pr.* [2] **31**, 342. Elektrische Leitfähigkeit in verflüssigtem Ammoniak: FRANKLIN, KRAUS, *Am. Soc.* **27**, 199. Leitfähigkeit und Molekulargewicht in verflüssigtem Schwefeldioxyd: WALDEN, CENTNERSZWER, *Ph. Ch.* **39**, 526, 576. Zersetzt sich von 270° ab unter Gasentwicklung (FILETI, PICCINI, *B.* **12**, 1508); Zersetzungsprodukte s. S. 90, bei Äthylamin. — $C_2H_7N + HBr$. Monokline (WAGNER, *Z. Kr.* **43**, 154; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 186) Nadeln und Tafeln (aus Alkohol). D: 1,741. Über die Existenz weiterer krystallographischer Modifikationen und über die Isodimorphie des Äthylammonium-bromids und -chlorids vgl.: WAGNER, *Z. Kr.* **43**, 155; MARAIS, *C. r.* **148**, 45; *C.* **1909** I, 1538. Äthylammoniumbromid ist wenig zerfließlich (WAG.). F: 159,5° (WAG.). Leicht löslich in Alkohol, mäßig in Aceton, unlöslich in Chloroform (WAG.). — $C_2H_7N + HI$. Monokline, gewöhnlich spitzkeilförmige Krystalle (aus Wasser). D: 2,100 (WAGNER, *Z. Kr.* **43**, 155; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 187). Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Chloroform und Äther. Über eine weitere krystallographische Modifikation vgl. WAG. Äthylammoniumjodid schmilzt ziemlich scharf bei 188,5° (WAG.). — Schwefelwasserstoffsaures Salz. Weiße Nadeln. Flüchtig (ISAMBERT, *C. r.* **96**, 709; *J.* **1883**, 81). Färbt sich an der Luft gelb (WURTZ, *A.* **76**, 331). — Sulfat. Zerfließlich, schwer krystallisierbar (E. MEYER, *J. pr.* [1] **67**, 148; *J.* **1856**, 520). Leicht löslich in Alkohol (WURTZ, *A.* **76**, 331). Zersetzt sich beim Kochen der wäßr. Lösung (E. M.). — Molybdat. Weiße Schuppen. Wird beim Trocknen rotbraun (E. M.). — $6\,C_2H_7N + H_6W_7O_{24} + 5\,H_2O$. Farblose Prismen. Leicht löslich in Wasser (EKELEY, *Am. Soc.* **31**, 665). — $2\,C_2H_7N + H_2U_2O_7$. Gelber gelatinöser Niederschlag (CARSON, NORTON, *Am.* **10**, 220). — Nitrat. Schwer krystallisierbar. Zersetzt sich beim Erhitzen (WURTZ, *A.* **76**, 331). — $C_2H_7N + HVO_3$ (BAILEY, *Soc.* **45**, 693). — $C_2H_7N + HVO_3 + 2\,H_2O$. Zerfließliche Krystalle (DITTE, *A. ch.* [6] **13**, 233). — $C_2H_7N + 2\,HVO_3$. Rote Prismen (DITTE). — $2\,C_2H_7N + 3\,HVO_3 + H_2O$ (BAILEY, *Soc.* **45**, 695). — Carbonat. Weiß, krystallinisch. Leicht löslich in Wasser. Die wäßr. Lösung löst basisches Kupfer- und Zinkcarbonat (WURTZ, *A.* **76**, 330).

Salze des Äthylamins mit organischen Verbindungen sauren Charakters
(soweit diese in diesem Handbuch an früherer Stelle als Äthylamin abgehandelt sind).

Neutrales Oxalat $2\,C_2H_7N + C_2H_2O_4$ (WURTZ, *A.* **76**, 334). Monoklin-prismatische (LOSCHMIDT, *J.* **1865**, 375; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 148) Krystalle. — Saures Oxalat $C_2H_7N + C_2H_2O_4$. Monoklin-prismatische (v. LANG, *Z. Kr.* **25**, 516; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 144) Krystalle. F: 113—114° (SKRAUP, DIEGMANN, *M.* **10**, 109). Sehr leicht löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol (S., D.). — Pimelinsaures Äthylamin $2\,C_2H_7N + C_7H_{12}O_4$. Sirup (WALLACH, KAMENSKI, *B.* 14, 170). — Saures Racemat. Kryställchen. F: 142—143° (WENDE, *B.* **29**, 2720). — Neutrales d-Tartrat, $2C_2H_7N + C_4H_6O_6$. Krystalle. F: 115—116° (ANSELMINO, *C.* **1903** II, 566). — Saures d-Tartrat, $C_2H_7N + C_4H_6O_6$. Krystalle. F: 109° (A., *C.* **1903** II, 566). — Schleimsaures Äthylamin, $2C_2H_7N + C_6H_{10}O_8 + 8H_2O$. Schiefe Prismen (BELL, *B.* **10**, 1861). — Verbindung von Äthylamin mit Oxalessigsäurediäthylester, $C_2H_7N + C_8H_{12}O_5$. *B.* Aus den Komponenten in Äther unter Kühlung (W. WISLICENUS, BECKH, *A.* **295**, 354). Nadeln (aus 4 Tln. siedendem Alkohol). F: 107°. Leicht löslich in Wasser. Geht beim Aufbewahren oder beim Kochen der alkoholischen Lösung in die Äthylaminverbindung des Oxalcitronensäurelactontriäthylesters (Syst. No. 2622) über. — Pikrat s. Syst. No. 523.

Additionelle Verbindungen aus Äthylamin (bezw. seinen Salzen) und anorganischen Salzen usw.

$3C_2H_7N + LiCl$. Weiße voluminöse Masse (BONNEFOI, *C. r.* **129**, 1257). — $2C_2H_7N + LiCl$. Weiß, porös (Bo.). — $C_2H_7N + LiCl$. Weiß, porös (Bo). — $2C_2H_7N + 2HCl + CuCl_2$. Olivengrüne, glimmerähnliche, rhombisch-bipyramidale (TOPSÖE, *J.* **1883**, 619; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 345) Krystalle. — $C_2H_7N + HCl + AuCl_3$ (WURTZ, *A.* **76**, 330). Goldgelbe, monoklin-prismatische (TOPSÖE, *J.* **1883**, 619; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 445) Krystalle. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther (WU.).

$C_2H_7N + MgHPO_4 + 5H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, weit löslicher in Wasser als das entsprechende Ammoniumsalz (E. MEYER, *J. pr.* [1] **67**, 149; *J.* **1856**, 521). — $2C_2H_7N + H_2SO_4 + ZnSO_4 + 8H_2O$. Krystalle (GROSSMANN, SCHÜCK, *Z. a. Ch.* **50**, 32). — $2C_2H_7N + HgCl_2$ (äthylierter „schmelzbarer Präcipitat"). *B.* Durch Zusatz von Äthylamin zu schwach salzsaurer $HgCl_2$-Lösung bis zu schwach alkalischer Reaktion (K. A. HOFMANN, MARBURG, *A.* **305**, 202). Aus alkoholischer $HgCl_2$-Lösung durch Äthylamin (K. A. Ho., M.). Weiße Blättchen (aus heißem Alkohol). F: 185° (Zers.). — $2C_2H_7N + 2HCl + HgCl_2$ (WURTZ, *A.* **76**, 330). Tetragonal-bipyramidale (TOPSÖE, *J.* **1883**, 619; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 346) Tafeln. Löslich in Alkohol (WU.). — $C_2H_7N + HgCl_2$. *B.* Aus alkoholischen Lösungen der Komponenten (KÖHLER, *B.* **12**, 2323). Krystallinischer Niederschlag. Leicht löslich in heißer verdünnter Salzsäure. — $C_2H_7N + HCl + Hg(CN)_2$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol (KOHL, SWOBODA, *A.* **83**, 342). — $C_2H_7N + HCl + 2HgCl_2$. Rhombische (TOPSÖE, *J.* **1883**, 619; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 386) Prismen. Schwer löslich in Wasser unter Zersetzung (T.). — $[C_2H_5 \cdot N(HgCl)]_2Hg + 3HgCl_2$ (STRÖMHOLM, *Z. a. Ch.* **57**, 94). — $C_2H_7N + HCl + 6HgCl_2$ (zur Zusammensetzung vgl. STRÖMHOLM, *J. pr.* [2] **66**, 466). Trigonale (TOPSÖE, *J.* **1883**, 619; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 393) Rhomboeder.

$C_2H_7N + AlH(SO_4)_2 + 12H_2O$. Oktaeder (aus Wasser), zuweilen Prismen (v. ALTH, *A.* **91**, 172; E. MEYER, *J. pr.* [1] **67**, 151). Das krystallisierte Salz löst sich bei 25° in 6,89 Tln. Wasser (v. A.). — $3C_2H_7N + 3HCl + TlCl_3$. Zerfließliche Prismen oder Tafeln. F: 178° (R. J. MEYER, *Z. a. Ch.* **24**, 350).

$4C_2H_7N + ZrCl_4$ (MATTHEWS, *Am. Soc.* **20**, 827). — $4C_2H_7N + ZrBr_4$ (MA., *Am. Soc.* **20**, 841). — $4C_2H_7N + ThCl_4$ (MA., *Am. Soc.* **20**, 828). — $4C_2H_7N + ThBr_4$ (MA., *Am. Soc.* **20**, 841). — $2C_2H_7N + H_2SO_4 + Th(SO_4)_2 + 4H_2O$. Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser (KOLB, *Z. a. Ch.* **60**, 130). — $C_2H_7N + HCl + SnCl_2$. Nadeln (COOK, *Am.* **22**, 440). — $C_2H_7N + HBr + SnBr_2$. Gelblichweiße Nadeln (COOK, *Am.* **22**, 444). — $2C_2H_7N + 2HCl + SnCl_4$. Ditrigonal-skalenoedrische (TOPSÖE, *Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften in Wien* **73** II, 100; RIES, *Z. Kr.* **36**, 326; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 494) Krystalle (COOK, *Am.* **22**, 440). D: 1,830 (R.). — $2C_2H_7N + 2HBr + SnBr_4$. Hellgelbe, prismatische oder pyramidale Krystalle (COOK, *Am.* **22**, 445). — $4C_2H_7N + PbCl_4$ (MA., *Am. Soc.* **20**, 828).

$3C_2H_7N + 3HI + 2SbI_3$ (bei 85°). Gelblichrote Blättchen, löslich in Alkohol und Äther (EPHRAIM, WEINBERG, *B.* **42**, 4454). — $C_2H_7N + HBr + SbBr_5$. Dunkelrote sechsseitige Blättchen. Löslich in Alkohol und Äther. Wird durch Wasser zersetzt. Verliert sehr leicht Brom (E., W.).

$2C_2H_7N + 2HBr + SeBr_4$. Rote Prismen (LENHER, *Am. Soc.* **20**, 573). — $2C_2H_7N + 2HCl + TeCl_4$. Gelbe Blättchen (LENHER, *Am. Soc.* **22**, 139). — $2C_2H_7N + 2HBr + TeBr_4$. Rote Blättchen (L., *Am. Soc.* **22**, 138). — $5C_2H_7N + CrCl_3 + H_2O$. Rote Krystalle (aus Wasser) (LANG, CARSON, *Am. Soc.* **26**, 758). — $4C_2H_7N + CrCl_3 + H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (LA., CARS.). — $C_2H_7N + HSCN + Cr(SCN)_3 + 2NH_3$. Rote Prismen (aus warmem Alkohol) oder Nadeln (aus heißem Wasser). Sehr leicht löslich in warmem, leicht in kaltem Alkohol, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Äther (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] **45**, 359). — $2C_2H_7N + 2HCl + MoOCl_3$. Grüne Krystalle (NORDENSKJÖLD, *B.* **34**, 1574).

$3C_2H_7N + 3HNO_2 + Co(NO_2)_3$. *B.* Man leitet in eine Mischung von Kobaltcarbonat, Wasser und Äthylamin unter Kühlung Salpetrigsäuregas (K. A. HOFMANN, BURGER, *B.* **40**, 3300). Aus Äthylammoniumchlorid und Natriumkobaltinitrit in konz. wäßr. Lösung (CUNNINGHAM, PERKIN, *Soc.* **95**, 1565). Sechsseitige orangegelbe Platten (K. A. H., B.) oder orangefarbene Nadeln (C., P.). Zersetzt sich bei 131° (K. A. H., B.); 31,7 Tle. lösen sich in 100 Tln. Wasser von 0° (K. A. H., B.). Entwickelt beim Erhitzen mit Mennige bei 145° Stickstoff, Stickoxyd, Wasser und Alkohol (K. A. H., B.). — Kobaltibisäthylamindimethylglyoximinchlorid (vgl. Bd. I, S. 773) $[Co(C_2H_7N)_2(C_4H_7O_2N_2)_2]Cl$. *B.* Entsteht, wenn man eine wäßr. Lösung von Kobaltchlorid mit Dimethylglyoxim (Bd. I, S. 772) und wäßr. Äthylamin versetzt und einige Stunden Luft durchleitet (TSCHUGAJEW, *B.* **39**, 2699). Bräunlichgelbe Prismen oder Täfelchen (aus heißem Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser. Leitfähigkeit: TSCH. — $[Co(C_2H_7N)_2(C_4H_7O_2N_2)_2]I$. Goldgelbe Nädelchen (aus heißem ver-

dünntem Alkohol). Schwer löslich in Wasser (TSCH.). — $[Co(C_2H_7N)_2(C_4H_7O_2N_2)_2]NO_3$. Krystalle (aus heißem Wasser). Leitfähigkeit: TSCH. — Äthylammoniumsalz der Kobaltidinitrodimethylglyoximinsäure $[Co(NO_2)_2(C_4H_7O_2N_2)_2]H_3N\cdot C_2H_5 + H_2O$ (vgl. Bd. I, S. 773). Krystalle (aus heißem Wasser) (TSCHUGAJEW, *B.* **41**, 2230).

$2C_2H_7N + 2HCl + RuCl_4$. *B.* Durch Einw. von Chlor auf Äthylammoniumchlorid und $RuCl_3$ in wäßr. Lösung (GUTBIER, ZWICKER, *B.* **40**, 693). Grün schimmernde Nadeln. — $2C_2H_7N + 2HCl + RuBr_4$. Blauschwarze Nadeln (G., Z.). — $2C_2H_7N + PdCl_2$. Hellgelbe Krystalle (GUTBIER, KRELL, *B.* **39**, 1296; vgl. MÜLLER, *A.* **86**, 366). — $4C_2H_7N + 2PdCl_2$. Rosenrote Nädelchen (G., K., *B.* **39**, 1294). — $2C_2H_7N + 2HCl + PdCl_2$. Braune Blättchen (G., K., *B.* **39**, 1299; vgl. RECKENSCHUSS, *A.* **83**, 343). — $2C_2H_7N + PdBr_2$. Dunkelgelbe Krystalle (G., K., *B.* **39**, 1296). — $4C_2H_7N + 2PdBr_2$. Rosenrote Nädelchen (G., K., *B.* **39**, 1294). — $2C_2H_7N + 2HBr + PdBr_2$. Rote Blättchen (G., K., *B.* **39**, 1299). — $2C_2H_7N + PdI_2$. Bräunlichgelbe Krystalle (G., K., *B.* **39**, 1296). — $2C_2H_7N + 2HCl + PdCl_4$. *B.* Aus dem entsprechenden Doppelsalz mit $PdCl_2$ (s. o.) in salzsaurer Lösung durch Chlor (GUTBIER, WOERNLE, *B.* **39**, 4139). Scharlachrote Nadeln. — $2C_2H_7N + 2HBr + PdBr_4$. Grünliche Nadeln (G., W.).

$2C_2H_7N + 2HCl + OsCl_4$. Himbeerrote, ditrigonal-skalenoedrische (DUFET, *Z. Kr.* **41**, 177; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 494) Tafeln. Etwas löslicher als das Methylaminsalz (WINTREBERT, *A. ch.* [7] **28**, 124). — $2C_2H_7N + 2HBr + OsBr_4$ (WI., *A. ch.* [7] **28**, 124). — $2C_2H_7N + (HO_2C\cdot CO)_2OsO_2 + 2H_2O$. *B.* Aus osmyloxalsaurem Silber $Ag_2[OsO_2(C_2O_4)_2]$ (Bd. II, S. 530) und Äthylammoniumchlorid (WI., *A. ch.* [7] **28**, 84). Braune Nadeln. — $2C_2H_7N + 2HCl + IrCl_4$. Dunkelrotbraune hexagonale (LENK) Krystalle (aus 10%iger Salzsäure). Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in siedendem absolutem Alkohol (GUTBIER, RIESS, *B.* **42**, 4772; GU., LINDNER, *Ph. Ch.* **69**, 309). — $2C_2H_7N + 2HBr + IrBr_4$. Dunkelblaue reguläre (LENK, *B.* **42**, 4775) Blättchen (aus verd. Bromwasserstoffsäure in Gegenwart von Bromdämpfen) (GU., RIESS, *B.* **42**, 4775). — $4C_2H_7N + PtCl_2$. Rhombische Säulen (aus Wasser) (JOHNSEN, *C.* **1907** I, 1588). — $4C_2H_7N + PtCl_2 + 2H_2O$. *B.* Aus der Verbindung $2C_2H_7N + PtCl_2$ (s. u.) mit wäßr. Äthylamin (WURTZ, *A.* **76**, 332; vgl. JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **33**, 520). Farblose tetragonale Säulen (aus Wasser) (JOHNSEN, *C.* **1907** I, 1588). Schmilzt bei 178° nach vorheriger Wasserabspaltung (JOHNSEN). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (WURTZ). — $4C_2H_7N + PtBr_2$. Feuerrot-citronengelb pleochroitische, monokline Säulen (aus Wasser) (JOHNSEN, *C.* **1907** I, 1588). — $4C_2H_7N + Pt(NO_3)_2$. Blutrot-citronengelb pleochroitische Krystalle (aus Wasser) (JOHNSEN, *C.* **1907**, I, 1588). — $2C_2H_7N + PtCl_2$. *B.* Neben der Verbindung $4C_2H_7N + 2PtCl_2$ (s. u.) aus Äthylamin und K_2PtCl_4 in kaltem Wasser (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **33**, 519. Blaßgelbe mikroskopische Nadeln (aus heißer verd. Salzsäure). Fast unlöslich in kaltem, ziemlich schwer löslich in heißem Wasser; in Alkohol noch schwerer löslich als in Wasser. — $4C_2H_7N + 2PtCl_2$. *B.* Siehe das vorstehende Salz. Entsteht ferner aus dem Salz $4C_2H_7N + PtCl_2$ (s. o.) mit K_2PtCl_4 (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **33**, 520). Rote Nadeln (aus verd. Salzsäure). Unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $2C_2H_7N + PtBr_2$. *B.* Bei wiederholtem Abdampfen der Verbindung $4C_2H_7N + PtCl_2$ mit Bromwasserstoffsäure (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **33**, 521). Citronengelbe Tafeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol. — $2C_2H_7N + 2HCN + Pt(CN)_2$. Tetragonal-bipyramidale (BREZINA, *M.* **1**, 901; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 352) Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (SCHOLZ, *M.* **1**, 901). — $2C_2H_7N + PtCl_2 + 2NH_3$. *B.* Durch Auflösen von Platosamminchlorid in wäßr. Äthylamin (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **33**, 526; vgl. CLEVE, *J.* **1871**, 352). Weiße Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser (J.). — $2C_2H_7N + PtCl_2 + 2NH_3 + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Beim Erwärmen von Platosemidiamminchlorid mit wäßr. Äthylamin oder aus der Verbindung $2C_2H_7N + PtCl_2$ (s. o.) mit verdünntem Ammoniak (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **33**, 522). Schwach gelbliche Schuppen. Äußerst leicht löslich in Wasser, löslich in kaltem Alkohol. — $4C_2H_7N + 3PtCl_2 + 2NH_3$. *B.* Aus der Verbindung $4C_2H_7N + PtCl_2$ und Platososemiammin-kaliumchlorid in heißem Wasser (COSSA, *Z. a. Ch.* **2**, 187). Gelb-orangerot pleochroitische Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_2H_7N + PtBr_2 + NH_3$. Breite mattgelbe Tafeln (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **33**, 525). — $2C_2H_7N + 3PtCl_2 + 4NH_3$. Sehr feine, schiefe Prismen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (COSSA, *Z. a. Ch.* **2**, 192). — $2C_2H_7N + 2HCl + PtCl_4$. Dunkelorangegelbe, ditrigonal-skalenoedrische (SCHABUS, *A.* **93**, 272; TOPSÖE, *J.* **1883**, 619; RIES, *Z. Kr.* **36**, 325; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 494) Tafeln (aus heißem Wasser) (WURTZ, *A. ch.* [3] **30**, 481). Zersetzt sich bei 210—215° (CURTIUS, HILLE, *J. pr.* [2] **64**, 411); F: 218° (Zers.) (DIEPOLDER, *B.* **31**, 497). D^{18}: 2,275 (R.); $D^{19}_{?}$: 2,255 (CLARKE, *B.* **12**, 1399). — $2C_2H_7N + 2HBr + PtBr_4$. Gelblichrote, ditrigonal-skalenoedrische (TOPSÖE, *J.* **1883**, 619; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 495) Täfelchen (aus verdünnter Bromwasserstoffsäure). Schmilzt noch nicht bei 264° (GUTBIER, BAURIEDEL, *B.* **42**, 4247). — $2C_2H_7N + PtBr_2 + PtBr_4 + 2NH_3$. *B.* Durch Oxydation des in Bromwasserstoffsäure gelösten Salzes $C_2H_7N + PtBr_2 + NH_3$ (s. o.) an der Luft (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **33**, 526). Orange-dunkelrot-dichroitische Tafeln. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol.

Umwandlungsprodukte des Äthylamins von unbekannter Konstitution.

Verbindung $C_8H_{20}N_4S_4 = (C_2H_5\cdot N:S)_4$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 7,5 g frisch bereitetem SCl_2, gelöst in 25 g Ligroin, in die Lösung von 10 g Äthylamin in 150 g wasserfreiem Ligroin (LENGFELD, STIEGLITZ, *B.* **28**, 2742). — Hellgelbes, unangenehm riechendes Öl. — Zersetzt sich bei der Destillation im Vakuum, sowie bei längerem Stehen.

Verbindung $C_{12}H_{28}N_4$. *B.* Aus Methylenjodid und alkoholischem Äthylamin bei 100° (LERMONTOW, *B.* **7**, 1252). — Flüssig. Alle Salze sind amorph. — $C_{12}H_{28}N_4 + 2HCl + PtCl_4$. In Wasser schwer löslich.

Verbindung $C_9H_{10}O_2N_2$. *B.* Neben Äthylaminocyancrotonsäureäthylester aus Cyanacetylessigsäureäthylester und Äthylaminlösung im Rohr bei 100° (HELD, *A. ch.* [6] **18**, 515). — Mikroskopische Nadeln. — $Ba(C_9H_9O_2N_2)_2 + 2H_2O$. Seideglänzende Büschel. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die Lösungen werden durch $FeCl_3$ intensiv violett gefärbt.

Funktionelle Derivate des Äthylamins.
a) Methyl- und Äthylderivate des Äthylamins.

Methyläthylamin $C_3H_9N = C_2H_5\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus Äthylamin mit Methyljodid in Alkohol bei 100° (SKRAUP, WIEGMANN, *M.* **10**, 107). Man behandelt Benzolsulfonmethylamid mit Äthyljodid und wäßr.-alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade und erhitzt das gebildete Benzolsulfonmethyläthylamid mit konz. Salzsäure auf 150—160° (HINSBERG, *A.* **265**, 180). Durch Reduktion von Äthylisocyanat mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 180—190°, neben anderen Produkten (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **144**, 824; *Bl.* [4] **1**, 616; *A. ch.* [8] **16**, 98). Durch Reduktion von Äthylcarbylamin mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 160—170°, neben etwas Propylamin und Dipropylamin (SA., M., *C. r.* **144**, 956; *Bl.* [4] **1**, 614; *A. ch.* [8] **16**, 95). Durch Reduktion von N-Methyl-acetisoaldoxim $CH_3\cdot CH—N\cdot CH_3$ (über O verbunden) (Syst. No. 4190) in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam unter Zusatz von Eisessig (DUNSTAN, GOULDING, *Soc.* **79**, 639). Bei 4—6-stündigem Erhitzen von 1 Tl. Morphin mit 10—15 Tln. 20%iger alkoholischer Kalilauge auf 180° (SKR., WI.). — Flüssig. Kp: 34—35° (SKR., WI.).

Salze: $C_3H_9N + HCl$. Dünne Blätter mit rektangulärem Umriß (aus absolutem Alkohol + absolutem Äther) (WAGNER, *Z. Kr.* **43**, 162). Polymorphieverhältnisse: WA. Zerfließlich (SKR., WI.; H.). F: 126—130° (H.); 133° (SKR., WI.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, leicht in Chloroform, unlöslich in Äther (H.). — $C_3H_9N + HBr$. Rektanguläre Tafeln (aus absolutem Alkohol). Schmilzt nach vorausgehender Sinterung bei 85—88° (WA.). Polymorphieverhältnisse: WA. Sehr zerfließlich. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Aceton, unlöslich in Äther. — $C_3H_9N + HI$. Monoklin-prismatische Nadeln (aus absolutem Alkohol). D: 1,920. Zerfließlich. Schmilzt bei 67° (nach vorausgehender Sinterung). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Aceton, unlöslich in Äther (WA.). — Saures Oxalat $C_3H_9N + C_2H_2O_4$. Nadeln (aus absolutem Alkohol). F: 154—155°. In Wasser und Alkohol in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich (SKR., WI.). — $C_3H_9N + HCl + AuCl_3$. Nadeln. F: 179—180° (SKR., WI.). — $2C_3H_9N + 2HCl + PtCl_4$. Rhombisch-bipyramidale (LIPPITSCH, *M.* **10**, 111; vgl. RIES, *Z. Kr.* **36**, 333) Prismen. F: 207—208° (SKR., WI.). D^{15}: 2,115 (LE BEL, *C. r.* **125**, 353).

Dimethyläthylamin $C_4H_{11}N = C_2H_5\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Dimethylamin und Äthyljodid (HENRY, *C.* **1902** II, 1403). Durch Erhitzen von Äthylamin mit Formaldehyd auf 120—160° (ESCHWEILER, *B.* **38**, 881; vgl. KNORR, PSCHORR, *B.* **38**, 3179). Bei der trocknen Destillation von Trimethyläthylammoniumchlorid, neben Methylchlorid, Trimethylamin und Äthylchlorid (COLLIE, SCHRYVER, *Soc.* **57**, 768). Durch Destillation von Dimethyldiäthylammoniumhydroxyd, neben Äthylen (C., SCH., *Soc.* **57**, 780; WAGNER, *Z. Kr.* **43**, 172). Bei der Elektrolyse von Dimethyläthylphenylammoniumjodid in wäßr. Lösung an einer Bleikathode (EMMERT, *B.* **42**, 1509). Durch 6-stündiges Erhitzen von Methylthebainonmethin (Syst. No. 4786) mit Natriumäthylatlösung auf 150—160° (KN., P.). — Kp: 28—30° (H.); 36—37° (WA.); 37,5° (korr.) (KOHN, MORGENSTERN, *M.* **28**, 495).

Salze: $C_4H_{11}N + HCl$. Rhombische dünne Prismen (aus absolutem Alkohol) (WA.). Über weitere krystallographische Modifikationen vgl.: WA. Sehr zerfließlich. F: 221—222°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, schwer in Aceton; unlöslich in Äther. — $C_4H_{11}N + HBr$. Rhombische Prismen (aus Alkohol). D: 1,386 (WA.). Über weitere krystallographische Modifikationen vgl. WA. Zerfließlich. Schmilzt bei 196—197° (nach starker Sinterung). Unlöslich in Äther, löslich in Aceton, leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Chloroform und Wasser. — $C_4H_{11}N + HI$. Trigonale Nadeln (aus Alkohol). D: 1,697 (WA.). Über eine weitere krystallographische Modifikation vgl. WA. Zerfließlich. Schmilzt bei 108° bis 109° (nach vorausgehender Sinterung). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, Aceton; unlöslich in Äther. — Pikrat s. Syst. No. 523. — $C_4H_{11}N + HCl + AuCl_3$. Krystal-

lisiert aus Wasser in farn- und moosartigen Gebilden, die bei ca. 220° schmelzen (KN., P.); sintert bei 207°, schmilzt bei 208—209°, beginnt bei 214° sich zu zersetzen (Ko., M.). Leicht löslich in heißem Wasser (KN., P.). — $2C_4H_{11}N + 2HCl + SnCl_4$. Regulär. D[17]: 1,642 (RIES, *Z. Kr.* **36**, 348). — $2C_4H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Dimorph (aus Wasser): rhombisch-bipyramidal (D: 1,986) und regulär (labil) (R., *Z. Kr.* **36**, 347). Platten (aus Wasser), Prismen (aus Wasser + Alkohol) (Ko., M.); Nadeln (aus Alkohol) (KN., P.). Zersetzt sich bei 215° (Ko., M.), gegen 240° (KN., P.). Sehr leicht löslich in Wasser (Ko., M.).

Trimethyläthylammoniumhydroxyd $C_5H_{15}ON = C_2H_5 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Trimethylamin und Äthyljodid (vgl. R. MÜLLER, *A.* **108**, 1; LOSSEN, *A.* **181**, 371; COLLIE, SCHRYVER, *Soc.* **57**, 768; WAGNER, *Z. Kr.* **43**, 181). Aus Äthylamin oder Methyläthylamin und Methyljodid (SKRAUP, WIEGMANN, *M.* **10**, 107, 111; aus Dimethyläthylamin und Methyljodid (C., SCH., *Soc.* **57**, 780). — Die freie Base zerfällt in der Hitze in Trimethylamin, Äthylen und Wasser (Lo., *A.* **181**, 381; C., SCH., *Soc.* **57**, 770). — Salze: $C_5H_{14}N \cdot Cl$. Über krystallographische Modifikationen vgl.: WAGNER, *Z. Kr.* **43**, 181. Stark zerfließlich; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, leicht in Chloroform, fast unlöslich in Aceton, unlöslich in Äther (WA.). Bei der trocknen Destillation entstehen Methylchlorid, Äthylchlorid, Trimethylamin und Dimethyläthylamin (C., SCH.). — $C_5H_{14}N \cdot Br$. Rhombisch-bipyramidale Krystalle (aus absolutem Alkohol). D: 1,443 (WA.). Über weitere krystallographische Modifikationen vgl. WA. Zerfließlich. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Aceton und kaltem Chloroform, unlöslich in Äther. — $C_5H_{14}N \cdot I$. Rhombisch-bipyramidal. D: 1,654 (WA.). Über weitere krystallographische Modifikationen vgl. WA. Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt (SKRAUP, WIEGMANN, *M.* **10**, 108). Sehr leicht löslich in Wasser und warmem absolutem Alkohol, schwer in Aceton, sehr wenig in Essigester und kaltem Chloroform, unlöslich in Äther (WA.). — $C_5H_{14}N \cdot I + 2I$. Reguläre (LÜDECKE, *A.* **240**, 90) Krystalle von blauvioletter Farbe. F: 64° (R. MÜLLER, *A.* **108**, 2). — $C_5H_{14}N \cdot I + 4I$. Gelblichbraune, metallischgrünglänzende tetragonale (SCHABUS, *A.* **108**, 3) Blättchen (R. M.). F: 26° (GEUTHER, *A.* **240**, 70), 68° (R. M.; STRÖMHOLM, *J. pr.* [2] **67**, 349). — $C_5H_{14}N \cdot I + 8I$. Schwarzgrüne Krystalle (G.). F: 67° (STR.). — Pikrat s. Syst. No. 523. — $2C_5H_{14}N \cdot Cl + CuCl_2$. Bräunlichgelbe rhombisch-bipyramidale Nadeln (TOPSÖE, *Z. Kr.* **8**, 280; *J.* **1883**, 621; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 349). Zerfließlich. — $C_5H_{14}N \cdot Cl + AuCl_3$. Hellgelbe tetragonale Nadeln (T.). Sehr wenig löslich. — $2C_5H_{14}N \cdot Cl + HgCl_2$. Rhombische Prismen (T.). Zerfließlich. — $C_5H_{14}N \cdot Cl + HgCl_2$. Monoklin-prismatische (pseudohexagonale) Nadeln (T.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 372). — $C_5H_{14}N \cdot Cl + 2HgCl_2$. Rhombisch-bipyramidale Tafeln (T.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 388). — $2C_5H_{14}N \cdot Cl + PtCl_4$. Reguläre Oktaeder (KLEIN, *A.* **181**, 368; T.).

Diäthylamin $C_4H_{11}N = (C_2H_5)_2NH$. *B.* Neben den anderen Äthylderivaten des Ammoniaks bei der Einw. von Ammoniak auf Äthylchlorid, Äthylbromid oder Äthyljodid (A. W. HOFMANN, *A.* **73**, 91; *J.* **1861**, 494; *B.* **3**, 111), sowie auf Äthylnitrat (LEA, *J.* **1861**, 493). Aus Äthylamin in wäßr. Lösung durch Einw. von Äthylbromid (HOF., *A.* **74**, 161). — Beim Erhitzen von Acetyläthylamin mit Äthylalkohol (BAUBIGNY, *C. r.* **95**, 646). Durch Einw. von Äthylalkohol auf Phospham PN_2H bei 225° unter Druck, neben Äthylamin (VIDAL, *C. r.* **112**, 950; D. R. P. 64346; *Frdl.* **3**, 13). — Beim Kochen von schwefelsaurem p-Nitroso-diäthylanilin mit sehr verdünnter Natronlauge (KOPP, *B.* **8**, 622). — Bei der elektrolytischen Reduktion von Aldehydammoniak bezw. von Tris-äthylidenimin (Syst. No. 3796) in 50%iger Schwefelsäure. neben viel Äthylamin und Ammoniak (KNUDSEN, *B.* **42**, 4002). Durch elektrolytische Reduktion der Anhydroverbindung aus Acetaldehyd und Äthylamin in schwefelsaurer Lösung (KNU., D. R. P. 143197; *C.* **1903** II, 271; vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 148054; *C.* **1904** I, 134). Durch Reduktion von Acetaldoxim mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 150° bis 180° als Hauptprodukt, neben Äthylamin und Triäthylamin (MAILHE, *C. r.* **140**, 1692; *Bl.* [3] **33**, 962; SABATIER, M., *A. ch.* [8] **16**, 101). — Beim Faulen von Fischen (Hecht) (BOCKLISCH bei BRIEGER, Untersuchungen über Ptomaine, **3.** Teil [Berlin 1886], S. 56).

Darst. Man erhitzt Äthylchlorid mit alkoholischem Ammoniak unter Druck auf 100°; über die Trennung von den daneben entstehenden anderen Äthylderivaten des Ammoniaks s. bei Äthylamin (S. 88) (A. W. HOFMANN, *B.* **3**, 111, 779; DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [5] **23**, 345, 352). — Man löst 50 g Diäthylanilin in 148 g Salzsäure (D: 1,12) verdünnt mit 75 ccm Wasser, nitrosiert unter Kühlung mit einer Lösung von 32 g $NaNO_2$ in 50 ccm Wasser, läßt die gebildete Lösung von salzsaurem p-Nitroso-diäthylanilin langsam zu einer siedenden Lösung von 85 g NaOH in 2 Liter Wasser fließen, erhält dann noch $^3/_4$ Stunden im Sieden, und fängt das abgespaltene Diäthylamin in verdünnter Salzsäure auf (Ausbeute 75%) (NORRIS, KIMBERLY, *Am.* **20**, 60). Man kocht 2.4-Dinitro-diäthylanilin (erhalten durch Nitrieren von Diäthylanilin) mit Kalilauge (D: 1,08) (VAN ROMBURGH, *R.* **2**, 38). — Man erhitzt p-Toluolsulfonsäure-

diäthylamid (gewonnen aus p-Toluolsulfonsäureamid, Äthylbromid und wäßr.-alkoholischer Natronlauge bei 100° unter Druck) 2—3 Stunden mit Chlorsulfonsäure auf 130—150°, entfernt das abgespaltene p-Toluolsulfonsäurechlorid durch Fällen mit Wasser und erhitzt die wäßr. Lösung mit Alkali (MARCKWALD, V. DROSTE-HÜLSHOFF, *B.* **31**, 3262). — Durch Verseifen von N.N-Diäthyl-oxamidsäure (hergestellt aus oxamidsaurem Natrium und äthylschwefelsaurem Natrium) mit verdünnter Schwefelsäure (H. BAUM, D. R. P. 77597; *Frdl.* **4**, 29).

Aus einem Gemisch von Diäthylamin und Triäthylamin stellt man durch Behandlung der Hydrochloride mit KNO_2 das Diäthylnitrosamin her, das mit Wasserdampf abdestilliert und darauf mit konz. Salzsäure in Diäthylamin zurückverwandelt wird (GEUTHER, *A.* **128**, 152; HEINTZ, *A.* **138**, 321; vgl. MEYER-JACOBSON, Lehrb. d. org. Chem. 2. Aufl. Bd. I, Teil I [Leipzig 1907], S. 345).

Trennung des Diäthylamins von Äthylamin, Triäthylamin und Tetraäthylammoniumhydroxyd, sowie von Ammoniak s. bei Äthylamin, S. 88.

Diäthylamin ist eine brennbare Flüssigkeit (A. W. HOFMANN, *A.* **74**, 161). Erstarrt krystallinisch bei —50° (HOF., *B.* **22**, 705), bei —49,3° (PICKERING, *Soc.* **63**, 158; HOF., *B.* **22**, 705). Kp_{759}: 55,5° (OUDEMANS, *R.* **1**, 59); $K_{767,8}$: 55,5—56° (HOF., *B.* **22**, 705). D^0: 0,72623 (OU.); D_4^4: 0,7226, D_{15}^{15}: 0,7116; D_{25}^{25}: 0,7028 (PERKIN, *Soc.* **55**, 691); $D_4^{17,6}$: 0,7108 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 214); D^{19}: 0,7092 (GLADSTONE, *Soc.* **45**, 246); D^{22}: 0,7050 (GL., *Soc.* **59**, 293). D_4^{56}: 0,6685 (R. SCHIFF, *B.* **19**, 565). Ausdehnungskoeffizient: OU. — Diäthylamin ist in Wasser sehr leicht löslich (HOF., *A.* **74**, 161); gegenseitige Löslichkeit von Diäthylamin und Wasser: LATTEY, *C.* **1905** II, 1015. Diäthylamin ist in flüssigem Schwefeldioxyd leicht mit gelber Farbe löslich (WALDEN, *B.* **32**, 2864). — n_β^{22}: 1,3906 (GL., *Soc.* **59**, 293); n_D^{13}: 1,3871 (GL., *Soc.* **45**, 246); $n_\alpha^{17,6}$: 1,38510; $n_D^{17,6}$: 1,38730; $n_\gamma^{17,6}$: 1,39703 (BRÜHL). Molekularrefraktion und -dispersion: GL., *Soc.* **59**, 295; BRÜHL. — Oberflächenspannung: I. TRAUBE, *B.* **42**, 2186. Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* **66**, 388. — Bildungswärme: LEMOULT, *A. ch.* [8] **10**, 415. Molekulare Verbrennungswärme für flüssiges Diäthylamin bei konstantem Volumen: 724,2 Cal. (LEM.), bei konstantem Druck: 716,9 Cal. (A. MÜLLER, *Bl.* [2] **44**, 609), 725,5 Cal. (LEM.); für dampfförmiges Diäthylamin bei konstantem Druck: 724,4 Cal. (M.), 734,50 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* **52**, 343). Kritische Temperatur: VINCENT, CHAPPUIS, *C. r.* **103**, 379; *J.* **1886**, 202. Kritischer Druck: VIN., CH.; SCHMIDT, *A.* **266**, 288. — Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* **55**, 692, 748. Dielektrizitätskonstante: SCHLUNDT, *C.* **1902** I, 3; MATHEWS, *C.* **1906** I, 224. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,26 \times 10^{-3}$ (BREDIG, *Ph. Ch.* **13**, 297; vgl. OSTWALD, *J. pr.* [2] **33**, 363). Über die Abhängigkeit des elektrischen Leitvermögens von der Temperatur s. BARTOLI, *G.* **15**, 397. Über Salzbildung von Diäthylamin mit Schwefelwasserstoff, Cyanwasserstoff, 2.4-Dichlor-phenol, o-Nitrophenol und p-Nitro-phenol in Äther bei tiefer Temperatur vgl. PETERS, *B.* **39**, 2782; **40**, 1478. Einw. von gasförmigem Ammoniak auf festes Diäthylammoniumchlorid: BIDET, *C. r.* **133**, 239.

Diäthylamin zerfällt bei 1170° unter Bildung von viel Blausäure und Methan und starker Verkohlung (A. MÜLLER, *Bl.* [2] **45**, 439). Wasserstoffsuperoxyd oxydiert zu $\beta.\beta$-Diäthyl-hydroxylamin (DUNSTAN, GOULDING, *Soc.* **75**, 1009). Läßt man auf 1 Mol.-Gew. Diäthylamin die einem At.-Gew. Sauerstoff entsprechende Menge Kaliumferricyanid oder Kaliumpermanganat einwirken, so entsteht reichlich Äthylamin (DE HAAS, *R.* **14**, 179); Geschwindigkeit der Oxydation von Diäthylamin mit $KMnO_4$ in saurer Lösung: VORLÄNDER, BLAU, WALLIS, *A.* **345**, 269; vgl. VO., *A.* **345**, 256, 257. Diäthylammoniumchlorid zersetzt sich bei hoher Temperatur unter Bildung von Äthylchlorid, Äthylen, Äthylamin und Ammoniak (A. W. HOFMANN, *J.* **1860**, 343). Die Lösung von Diäthylammoniumchlorid gibt beim Vermischen mit Natriumhypochloritlösung Diäthylchloramin $(C_2H_5)_2NCl$ (vgl. BERG, *A. ch.* [7] **3**, 308, 320). Diäthylamin reagiert mit Schwefelchlorid SCl_2 unter Bildung von N.N'-Thio-bis-[diäthylamin] $[(C_2H_5)_2N]_2S$ (Syst. No. 381) (LENGFELD, STIEGLITZ, *B.* **28**, 575; MICHAELIS, *B.* **28**, 1016). Durch Schwefelsäureanhydrid entsteht ein Produkt, das beim Kochen mit Barytwasser N.N-Diäthyl-sulfamidsäure liefert (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* **16**, 1266). Aus Diäthylammoniumchlorid wird durch Einw. von Sulfurylchlorid N.N-Diäthyl-sulfamidsäurechlorid gebildet (BEHREND, *A.* **222**, 118, 134). Diäthylammoniumchlorid gibt mit einer konz. Lösung von Kaliumnitrit Diäthylnitrosamin (GEUTHER, *A.* **128**, 152). Diäthylammoniumnitrat zerfällt bei 170° plötzlich unter Bildung von Diäthylnitrosamin (VAN ROMBURGH, *R.* **2**, 95; **5**, 249). Bei der Einw. von Phosphortrichlorid auf 2 Mol.-Gew. Diäthylamin entsteht Diäthylamin-N-chlorphosphin $(C_2H_5)_2N\cdot PCl_2$ (MICHAELIS, LUXEMBOURG, *B.* **29**, 711); ähnlich wirken Phosphoroxychlorid, Phosphorsulfochlorid, Arsenchlorür, Borchlorid und Siliciumchlorid (MI., LU.). Mit 6 Mol.-Gew. Diäthylamin reagiert Phosphortrichlorid unter Bildung von $[(C_2H_5)_2N]_3P$ (MI., *A.* **326**, 169). Diäthylamin fällt aus Cuprisalzen $Cu(OH)_2$ und löst es im Überschuß nicht oder nur spurenweise (Unterschied von Äthylamin) (LEA, *J.* **1862**, 331; TSCHUGAJEW, *B.* **40**, 174). Bildet mit NESSLERS Reagens einen weißen krystallinischen Niederschlag (CHARITSCHKOW, Ж. **39**, 238; *C.* **1907** I, 1730). Über einige andere Reaktionen mit Metalloxyden und -salzen vgl. LEA.

— Diäthylamin gibt mit Pentamethylendibromid Diäthylpiperidiniumbromid (v. BRAUN, *B.* **41**, 2160). Mit Formaldehyd in wäßr. Lösung entsteht Diäthylaminomethanol bezw. durch dessen weitere Einw. auf Diäthylamin das N.N.N'.N'-Tetraäthyl-methylendiamin (HENRY, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **26**, 203; **28**, 370; *B.* **26** Ref., 934; **28** Ref., 852; *Bl.* [3] **13**, 158). Aus Diäthylamin und Perchloraceton erhielt CH. CLOËZ, (*A. ch.* [6] **9**, 217; vgl. dazu FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* **6**, 237) eine bei 90° schmelzende, in Alkohol leicht lösliche Verbindung. Beim Erhitzen von essigsaurem Diäthylamin entsteht Essigsäure-diäthylamid (vgl. MUSSELIUS, *C.* **1900** I, 1071). Fettsäurechloride R·COCl reagieren mit Diäthylamin unter Bildung der Fettsäure-diäthylamide $R\cdot CO\cdot N(C_2H_5)_2$ (vgl.: v. BRAUN, *B.* **36**, 2287; HILDEBRANDT, *A. Pth.* **54**, 129). Bei der Einw. von Kohlendioxyd im Kohlendioxyd-Äther-Gemisch entsteht diäthylcarbamidsaures Diäthylamin (PETERS, *B.* **40**, 1478); Bindung von CO_2 durch Diäthylamin in Gegenwart von Kalkmilch: SIEGFRIED, NEUMANN, *H.* **54**, 434. Diäthylamin gibt bei kurzem Erwärmen mit Benzylchlorid Diäthylbenzylamin $(C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (V. MEYER, *B.* **10**, 310). Diäthylamin liefert mit 1^1.3.5-Tribrom-2-acetoxy-toluol in Benzol bei 40° 3.5-Dibrom-2-acetoxy-N.N-diäthyl-benzylamin, während in Benzol bei 100° oder ohne Lösungsmittel bei gewöhnlicher Temperatur, unter gleichzeitiger Abspaltung des Acetyls, 3.5-Dibrom-2-oxy-N.N-diäthyl-benzylamin gebildet wird (AUWERS, *A.* **332**, 229).

Physiologische Wirkung: HILDEBRANDT, *C.* **1901** II, 316; *A. Pth.* **54**, 125.

Mikrochemische Reaktion zum Nachweis des Diäthylamins: BOLLAND, *M.* **29**, 973. — Prüfung auf Ammoniak und Bestimmung desselben: FRANÇOIS, *C. r.* **144**, 857, 859. — Trennung des Diäthylamins von Äthylamin, Triäthylamin, Tetraäthylammoniumhydroxyd und von Ammoniak s. bei Äthylamin, S. 88.

Hydrate des Diäthylamins: $2C_4H_{11}N + H_2O$. Erstarrt bei —18,93° (PICKERING, *Soc.* **63**, 160). — $C_4H_{11}N + H_2O$. Dickes Öl. $D^{13,9}$: 0,7544. Erstarrt im Kohlendioxyd-Äther-Gemisch (HENRY, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **27**, 454; *B.* **27** Ref., 579). — $C_4H_{11}N + 8H_2O$. Erstarrt bei —6,96° (PICK.).

Zink-bis-diäthylamid $[(C_2H_5)_2N]_2Zn$. *B.* Aus Diäthylamin und Zinkdiäthyl (FRANKLAND, *J.* **1857**, 419).

Salze des Diäthylamins mit anorganischen Säuren: $C_4H_{11}N + HCl = (C_2H_5)_2NH_2Cl$ (Diäthylammoniumchlorid). Blätter (aus Alkohol + Äther). Krystallographisches: WAGNER, *Z. Kr.* **43**, 164. F: 215—217° (WALLACH, *A.* **214**, 275), 223,5° (WAG.). Kp: 320—330° (WAL.). D_4^{21}: 1,0475 (SCHIFF, MONSACCHI, *Ph. Ch.* **24**, 514). Sehr leicht löslich in Wasser (PINNER, *B.* **16**, 1650), leicht in Chloroform (BEHREND, *A.* **222**, 119) und Alkohol (WAG.), ziemlich schwer in absolutem Alkohol (PIN.), sehr wenig in Aceton (WAG.), unlöslich in Äther (WAG.). Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Alkohol: WALKER, HAMBLY, *Soc.* **71**, 61; in verflüssigtem Ammoniak: FRANKLIN, KRAUS, *Am. Soc.* **27**, 200; Leitvermögen und Molekulargewicht in verflüssigtem Schwefeldioxyd (WALDEN, CENTNERSZWER, *Ph. Ch.* **39**, 527, 577). — $C_4H_{11}N + HBr$. Blättchen. Über krystallographische Modifikationen vgl. WAGNER, *Z. Kr.* **43**, 164. F: 213,5°. Sehr leicht löslich in Wasser, Chloroform und Methylalkohol, leicht in Alkohol, mäßig in Aceton, unlöslich in Äther. — $C_4H_{11}N + HBr + Br$. *B.* Aus Diäthylamin durch Brom in ätherischer Lösung oder aus dem Hydrobromid durch Brom (NORRIS, KIMBERLY, *Am.* **20**, 61). Rotgelbe Nadeln. — Verbindung von Diäthylammoniumbromid mit Thioharnstoff. $C_4H_{11}N + HBr + 3CH_4N_2S$. F: 133—134° (REYNOLDS, *Soc.* **59**, 389). — $C_4H_{11}N + HI$. Rhombisch-bipyramidale Prismen (aus Wasser); D: 1,758 (WAGNER, *Z. Kr.* **43**, 165). Über weitere krystallographische Modifikationen vgl. WAGNER. F: 172° (WAG.), 168—170° (Gelbfärbung) (FLÜRSCHEIM, *J. pr.* [2] **68**, 349). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol (FL.), Chloroform, Aceton und Methylacetat (WAG.), sehr wenig in warmem Äthylacetat (WAG.), unlöslich in Benzol und Äther (FL.). — $2C_4H_{11}N + H_2S$. *B.* Durch direkte Vereinigung von Schwefelwasserstoff und Diäthylamin in Barometerröhren (ISAMBERT, *C. r.* **96**, 709; *J.* **1883**, 81). Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung von Diäthylamin in absolutem Äther bei —70° (PETERS, *B.* **40**, 1479, 1481). Krystallpulver. Zersetzt sich zwischen —5° und 0° (P.). Dampftension: I. — $2C_4H_{11}N + H_2W_4O_{13} + 3H_2O$. Hellgelbe abgestumpfte Oktaeder und Prismen (aus Wasser). Schmilzt beim Erhitzen zu einer blauen viscösen Flüssigkeit. Schwer löslich in Wasser (EKELEY, *Am. Soc.* **31**, 665). — Uranat. Hellorangefarbener gelatinöser Niederschlag (CARSON, NORTON, *Am.* **10**, 220). — $C_4H_{11}N + HNO_3$. Hygroskopische Nadeln und Prismen (aus absolutem Alkohol). F: 99—100° (FRANCHIMONT, *R.* **2**, 339). Liefert beim Erhitzen auf 170° Diäthylnitrosamin (VAN ROMBURGH, *R.* **2**, 95; **5**, 249).

Salze des Diäthylamins mit organischen Verbindungen sauren Charakters (soweit sie in diesem Handbuch an früherer Stelle als Diäthylamin abgehandelt sind): Hydrocyanid $C_4H_{11}N + HCN$ (Diäthylammoniumcyanid). *B.* Aus Diäthylamin und Blausäure in Äther bei —70° (PETERS, *B.* **39**, 2783). Weiß, körnig. Zersetzt sich zwischen —20° und —30°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Petroläther, Aceton und Toluol. — Saures Oxalat $C_4H_{11}N + C_2H_2O_4$. Lange Nadeln (DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [5] **23**,

342); rechtwinklige Tafeln (MOUREU, LAZENNEC, *Bl.* [3] **35**, 1192). F: 220° (MOU., LA.). Ziemlich löslich in Wasser (DU., BUI.). — Verbindung von Diäthylamin mit Nitromalonsäurediäthylester $C_4H_{11}N + O_2N\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 123° (BATTAGLIA, *G.* **38** I, 359). — Verbindung von Diäthylamin mit α.γ-Dicarboxyglutaconsäure-tetraäthylester $C_4H_{11}N + (C_2H_5\cdot O_2C)_2C:CH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Äther) (RUHEMANN, HEMMY, *B.* **30**, 2025; GUTHZEIT, WEISS, SCHÄFER, *J. pr.* [2] **80**, 434). F: 131—132° (GUT., W., SCH.). Unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform; löslich auch in wenig Wasser (GUT., W., SCH.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid gelb gefärbt (RUH., HE.). — $C_4H_{11}N + HOCN$ (Diäthylammoniumcyanat). Weiß. Zerfließlich. Schmilzt bei 30—32° unter Umlagerung in N.N-Diäthyl-harnstoff. Bei gewöhnlicher Temperatur findet diese Umlagerung in einigen Stunden statt (MICHAEL, HIBBERT, *A.* **364**, 138). — Rhodanwasserstoffsaures Diäthylamin (vgl. SALKOWSKI, *B.* **26**, 2506; WALLACH, *B.* **32**, 1874). Zerfließliche Krystalle. F: 169—170° (SPICA, CARRARA, *G.* **21** I, 423). Löslich *in Wasser und Alkohol (SP., C.). Geht bei mehrstündigem Erhitzen auf 130° nur zum kleinen* Teil in N.N-Diäthyl-thioharnstoff über (SAL.). — Verbindung von Diäthylamin mit Oxalessigsäurediäthylester $C_4H_{11}N + C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Krystalle. F: 109°. Kann monatelang unverändert aufbewahrt werden. Geht in siedender alkoholischer Lösung leicht in die Diäthylaminverbindung des Oxalcitronensäurelactontriäthylesters (Syst. No. 2622) über (W. WISLICENUS, BECKH, *A.* **295**, 355).

Additionelle Verbindungen aus Diäthylamin (bezw. seinen Salzen) und anorganischen Salzen usw.: $C_4H_{11}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Prismen. Rhombisch(bisphenoidisch?) (TOPSÖE, *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien* **73** II, 101; *J.* **1883**, 619; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 447). D: 2,436. — $C_4H_{11}N + HgCl_2$. Nadeln (STRÖMHOLM, *Z. a. Ch.* **57**, 96). — $C_4H_{11}N + HCl + HgCl_2$. Prismen. Rhombisch(pseudotetragonal) (TO., *J.* **1883**, 619; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 371; s. auch STRÖMHOLM, *J. pr.* [2] **66**, 471). — $C_4H_{11}N + HCl + 3\,HgCl_2$. Zur Zusammensetzung vgl. STR., *B.* **31**, 2292; *J. pr.* [2] **66**, 471. Dimorph; die eine (α-)Modifikation ist monoklin-prismatisch (pseudohexagonal), die andere (β-) anscheinend auch monoklin (TO., *J.* **1883**, 619; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 382, 391). — $C_4H_{11}N + HCl + 6\,HgCl_2 + H_2O$. Zur Zusammensetzung vgl. STR., *J. pr.* [2] **66**, 466, 469. Trigonale Krystalle (TO., *J.* **1883**, 619; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 393). Liefert, mit Äther behandelt, zuerst $(C_2H_5)_2NH + HCl + 3\,HgCl_2$, dann $(C_2H_5)_2NH + HCl + HgCl_2$ (STR.). — $2\,C_4H_{11}N + 2\,HCl + TlCl_3$. Krystalle. F: 112° (R. J. MEYER, *Z. a. Ch.* **24**, 350). — $2\,C_4H_{11}N + H_2SO_4 + Th(SO_4)_2 + 4\,H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser (KOLB, *Z. a. Ch.* **60**, 129). — $2\,C_4H_{11}N + 2\,HNO_3 + Th(NO_3)_4 + 4\,H_2O$. Hygroskopische Krystalle (aus Äther + Alkohol). Leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol (KOLB, *Z. a. Ch.* **60**, 123). — $2\,C_4H_{11}N + 2\,HCl + SnCl_4$. Monokline Prismen (aus schwach salzsaurer Lösung). D^{20}: 1,680 (RIES, *Z. Kr.* **39**, 56). Über eine zweite Modifikation vgl. RIES. — $2\,C_4H_{11}N + 2\,HCl + PbCl_4$ (R. J. MEYER, BEST, *Z. a. Ch.* **22**, 191). — $C_4H_{11}N + HCl + SbCl_3$. Nadeln. Wird an feuchter Luft allmählich trübe. Leicht löslich in Alkohol und Äther (EPHRAIM, WEINBERG, *B.* **42**, 4455). — $C_4H_{11}N + HBr + SbBr_3$. Gelbliche Kryställchen. Zerfließlich und unbeständig (EPH., W.). — $2\,C_4H_{11}N + 2\,HBr + SbBr_5$. Tiefschwarzes, in dünnen Splittern rotviolett durchscheinendes Salz, das unter dem Mikroskop bei abgeblendetem Licht stark glänzt; wird bei langem Liegen an der Luft violett. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther. Wird durch Wasser zersetzt (EPH., W.). — $C_4H_{11}N + HCl + SbCl_5$. Mikroskopische Nadeln. Sehr leicht löslich in Alkohol, weniger leicht in Äther. Bei wiederholtem Erhitzen mit Alkohol tritt Aldehydgeruch auf (EPH., W.). — $C_4H_{11}N + HBr + SbBr_5$. Rechtwinklige Krystalle; in dünner Schicht granatrot, in dicker schwarz. Sehr unbeständig. Gibt leicht Brom ab und verliert dabei seine Farbe (EPH., W.). — $2\,C_4H_{11}N + 2\,HCl + MoOCl_3$. Grüne Krystalle (NORDENSKJÖLD, *B.* **34**, 1574). — $C_4H_{11}N + HCl + FeCl_3$. Grünlichgelbe Säulen. F: 128°. Sehr leicht löslich (SCHOLTZ, *Ar.* **247**, 537). — $3\,C_4H_{11}N + 3\,HNO_2 + Co(NO_2)_3$. Orangegelbe Krystalle. Leicht löslich in Essigsäure (CUNNINGHAM, PERKIN, *Soc.* **95**, 1565). — $2\,C_4H_{11}N + 2\,HCl + RuCl_4$. Braungrüne Blättchen (GUTBIER, ZWICKER, *B.* **40**, 693). — $2\,C_4H_{11}N + 2\,HBr + RuBr_4$ (GU., Z.). — $2\,C_4H_{11}N + PdCl_2$. Grüne Krystalle (GU., KRELL, *B.* **39**, 1298). — $2\,C_4H_{11}N + PdBr_2$. Grüngelbe Nadeln (GU., KR.). — $2\,C_4H_{11}N + 2\,HCl + IrCl_4$. Rote rhombische (LENK, *Ph. Ch.* **69**, 310) Platten (aus 10%iger Salzsäure). Löslich in Wasser, sehr wenig löslich in siedendem absolutem Alkohol (GU., LINDNER, *Ph. Ch.* **69**, 310; vgl. GU., RIESS, *B.* **42**, 4772). — $2\,C_4H_{11}N + 2\,HBr + IrBr_4$. Dunkelblaue monokline (LENK, *B.* **42**, 4775) Prismen (aus verdünnter Bromwasserstoffsäure in Gegenwart von Bromdämpfen). Löslich in Wasser und verdünnter Bromwasserstoffsäure. Ist gegen Belichtung empfindlich. (GU., RI., *B.* **42**, 4775). — $2\,C_4H_{11}N + 2\,HCN + Pt(CN)_2$. Triklin-pinakoidale (pseudohexagonale) Krystalle (SCHOLZ, *M.* **1**, 902; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 352). — $C_4H_{11}N + C_2H_4 + PtCl_2$ (GRIESS, MARTIUS, *A.* **120**, 326). — $2\,C_4H_{11}N + 2\,HCl + PtCl_4$. Orangerote (A. W. HOFMANN, *A.* **74**, 161) monoklin-prismatische (MÜLLER, *A.* **91**, 40; SCHABUS, *J.* **1855**, 540; TOPSÖE, *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien* **73** II, 102; *J.* **1883**, 619; RIES, *Z. Kr.* **36**,

333) Krystalle. D: 2,03 (LE BEL, *C. r.* **125**, 352). Über eine zweite Modifikation vgl. RIES, *Z. Kr.* **39**, 55. — $2C_4H_{11}N + 2HBr + PtBr_4$. Carmoisinrote monoklin-prismatische Krystalle (TOPSÖE, *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien* **73** II, 104; *J.* **1883**, 619; LENK, *B.* **42**, 4247; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 507). Erweicht bei ca. 246°; F: 251—252° (Zers.) (GUTBIER, BAURIEDEL, *B.* **42**, 4247). — $2C_4H_{11}N + 2HSCN + Pt(SCN)_4 + 2H_2O$. Citronengelbe Blättchen oder Prismen. Schmilzt bei 58—58,5° und nach dem Entwässern bei 79—80°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol (GUARESCHI, *C.* **1891** II, 620).

Verbindung $C_{10}H_{21}N_3 = N{<}{C\cdot N(C_2H_5)_2 \atop CH\cdot N(C_2H_5)_2}$ (?). *B.* Bei mehrwöchigem Stehen von salzsaurem Formiminoäthyläther mit einer alkoholischen Lösung von Diäthylamin, neben N.N-Diäthyl-formamidin und Ammoniak (PINNER, *B.* **16**, 1650; **17**, 180). — $2C_{10}H_{21}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Prismen (aus Wasser). F: 153°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem.

Methyldiäthylamin $C_5H_{13}N = (C_2H_5)_2N\cdot CH_3$. *B.* Bei der trocknen Destillation von Dimethyldiäthylammoniumchlorid, neben Methylchlorid, etwas Dimethyläthylamin und Äthylchlorid (V. MEYER, LECCO, *A.* **180**, 184; LOSSEN, *A.* **181**, 379). Durch Destillation von Methyltriäthylammoniumhydroxyd, neben Äthylen (LOSSEN; COLLIE, SCHRYVER, *Soc.* **57**, 779). Aus Diäthylamin und überschüssigem methylschwefelsaurem Kalium in Wasser bei 100° (PASSON, *B.* **24**, 1681). Bei 40-stündigem Erhitzen von Methylamin mit überschüssigem äthylschwefelsaurem Kalium im zugeschmolzenen Rohr auf 70—80° (PASS.). Bei der Elektrolyse von Methyldiäthylphenylammoniumjodid in wäßr. Lösung an einer Bleikathode (EMMERT, *B.* **42**, 1509). — Flüssig. Kp: 63—65° (P.), 66—67° (korr.) (C., SCH.). Leicht löslich in Wasser (P.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,7 \times 10^{-4}$ (BREDIG, *Ph. Ch.* **13**, 299).

Salze: $C_5H_{13}N + HCl$. Große, sehr zerfließliche, farnartig gezeichnete Blätter (P.). Nadeln (WAGNER, *Z. Kr.* **43**, 175). F: 178,5° (W.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform, mäßig in Aceton, unlöslich in Äther (W.). — $C_5H_{13}N + HBr$. Rhombische Nadeln (aus Alkohol) (W.); über eine weitere krystallographische Modifikation vgl. W. F: 169°. Sehr zerfließlich. Sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform, löslich in Aceton, unlöslich in Äther. — $C_5H_{13}N + HI$. Hexagonale (?) zerfließliche Krystalle (aus Alkohol + Essigester + absolutem Äther) (W.). F: 115—118°. D: ca. 1,520. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Aceton, mäßig in Essigester, unlöslich in Äther. — $C_5H_{13}N + HCl + AuCl_3$. Kurze gelbe Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser (P.). — $2C_5H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$ (V. M., LE.; LO.). Krystallisiert in drei Modifikationen, zwei monoklin-prismatischen, von denen die eine das spezifische Gewicht: 1,968 besitzt, und einer regulären (HJORTDAHL, *J.* **1882**, 476; RIES, *Z. Kr.* **36**, 348; **39**, 62).

Dimethyldiäthylammoniumhydroxyd $C_6H_{17}ON = (C_2H_5)_2N(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht sowohl aus Diäthylamin und Methyljodid, wie aus Dimethylamin und Äthyljodid (V. MEYER, LECCO, *A.* **180**, 177, 180). — Die freie Base zerfällt bei der Destillation in Dimethyläthylamin und Äthylen (COLLIE, SCHRYVER, *Soc.* **57**, 780). — Salze: $C_6H_{16}N\cdot Cl$. Krystalle, die an der Luft fast augenblicklich zerfließen (M., LE.). Über krystallographische Modifikationen vgl. WAGNER, *Z. Kr.* **43**, 185. Sehr leicht löslich in Alkohol (M., LE.), in Methylalkohol, Methylacetat und Chloroform (W.), sehr wenig in Aceton, unlöslich in Äther (W.). Zerfällt bei der trocknen Destillation größtenteils in Methyldiäthylamin und Methylchlorid, zum kleinen Teil in Dimethyläthylamin und Äthylchlorid (M., LE.; LOSSEN, *A.* **181**, 380). — $C_6H_{16}N\cdot Br$. Rhombische Tafeln (aus absolutem Alkohol); geht beim Erwärmen in eine reguläre Modifikation über (W.). Zerfließlich. Sehr leicht löslich in absolutem Alkohol, Chloroform, sehr wenig in Aceton, unlöslich in Äther und Essigester. — $C_6H_{16}N\cdot I$. Rhombisch(bipyramidale) Tafeln (aus kaltem Alkohol); D: 1,544 (W.). Geht beim Erwärmen in eine reguläre Modifikation über. Zerfließlich. Sehr leicht löslich in Methylalkohol, leicht in Äthylalkohol, mäßig in Aceton, unlöslich in Äther. — Pikrat s. Syst. No. 523. — $C_6H_{16}N\cdot Cl + AuCl_3$. Tetragonal (TOPSÖE, *J.* **1883**, 620). — $2C_6H_{16}N\cdot Cl + HgCl_2$. Prismen. Rhombisch-bipyramidal (T.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 350). — $C_6H_{16}N\cdot Cl + HgCl_2$. Nadeln. Rhombisch (?) pseudohexagonal (T.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 372). — $C_6H_{16}N\cdot Cl + 2HgCl_2$. Rhombisch-bipyramidale Nadeln (T., vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 388). — $C_6H_{16}N\cdot Cl + 6HgCl_2$. Zur Zusammensetzung vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 382. Trigonale Krystalle (T.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 395). — $2C_6H_{16}N\cdot Cl + PtCl_4$. Rotgelbe ditetragonal-bipyramidale Krystalle (GROTH, BODEWIG, *A.* **180**, 186; KLEIN, *A.* **181**, 369; TOPSÖE, *J.* **1883**, 620; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 527). D: 1,793 (LE BEL, vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 527). Über weitere krystallographische Modifikationen vgl. RIES in *Groth, Ch. Kr.* **1**, 479. 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 1,025 Tle. (M., LE., *A.* **180**, 186).

Triäthylamin $C_6H_{15}N = (C_2H_5)_3N$. *B.* Neben den anderen Äthylderivaten des Ammoniaks bei der Einw. von NH_3 auf Äthylchlorid, Äthylbromid oder Äthyljodid (A. W. HOFMANN,

A. **73**, 91; *J.* **1861**, 494; *B.* **3**, 111), sowie auf Äthylnitrat (LEA, *J.* **1861**, 493; **1862**, 331). Aus Diäthylamin in konz. wäßr. Lösung und Äthylbromid (A. W. Ho., *A.* **74**, 162). Neben Äthylen durch Destillation des beim Abdampfen einer wäßr. Lösung von Tetraäthylammoniumhydroxyd bleibenden Rückstandes (A. W. Ho., *A.* **78**, 267).

Darst. Durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. alkoh. Ammoniak mit 1 Mol.-Gew. Äthylchlorid im geschlossenen Gefäß auf 100° und wiederholte Äthylierung des entstandenen Basengemisches auf die gleiche Weise (DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [5] **23**, 345, 352).

Ein Gemisch von Diäthylamin und Triäthylamin behandelt man in Form der Hydrochloride mit $NaNO_2$; man destilliert mit Wasserdampf das gebildete Diäthylnitrosamin ab, macht dann den Rückstand, der nur salzsaures Triäthylamin enthält, alkalisch und destilliert darauf das freie Triäthylamin ab (HEINTZ, *A.* **138**, 321; vgl. MEYER-JACOBSON, Lehrb. d. org. Chem. 2. Aufl. Bd. I, Teil I [Leipzig 1907], S. 345).

Trennung des Triäthylamins von Äthylamin, Diäthylamin und Tetraäthylammoniumhydroxyd, sowie von Ammoniak s. bei Äthylamin, S. 88.

Triäthylamin ist ein ammoniakalisch riechendes Öl (LEA, *J.* **1862**, 332). Bleibt bei −75° und 10 mm Druck flüssig (A. W. HOFMANN, *B.* **22**, 705). $Kp_{736,5}$: 89—89,5° (BRÜHL, *A.* **200**, 186); $Kp_{758,3}$: 88,8—89° (R. SCHIFF, *B.* **19**, 566); $Kp_{767,8}$: 89—90° (A. W. Ho., *B.* **22**, 705). D_4^4: 0,7426; D_{10}^{10}: 0,7372; D_{15}^{15}: 0,7331; D_{20}^{20}: 0,7294; D_{25}^{25}: 0,7257 (PERKIN, *Soc.* **55**, 692); D^{15}: 0,735 (A. W. Ho., *B.* **22**, 705); D^{19}: 0,7317 (GLADSTONE, *Soc.* **45**, 246); D_4^{20}: 0,7277 (BR., *A.* **200**, 186; *Ph. Ch.* **16**, 216); $D^{21,2}$: 0,7280 (GL., *Soc.* **59**, 293); D_4^{89}: 0,6621 (R. SCH., *B.* **19**, 566). — Gegenseitige Löslichkeit von Triäthylamin und Wasser: ROTHMUND, *Ph. Ch.* **26**, 459. Die Temperatur, unterhalb welcher Triäthylamin mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar ist (untere kritische Lösungstemp. für Wasser), liegt bei 18,7° (Ro., *Ph. Ch.* **26**, 461; TSAKALOTOS, *Ph. Ch.* **68**, 36). Veränderung der kritischen Lösungstemp. für Wasser durch Zusätze: TIMMERMANS, *Ph. Ch.* **58**, 197. Dampfdrucke des Triäthylamins und seiner Mischungen mit Wasser: LATTEY, *Soc.* **91**, 1959. Viscosität der wäßr. Triäthylaminlösung: TSAK., *C. r.* **148**, 1325; *Ph. Ch.* **68**, 36. Verteilung des Triäthylamins zwischen Wasser und Amylalkohol: HERZ, H. FISCHER, *B.* **37**, 4751. — $n_\beta^{21,2}$: 1,4067 (GL., *Soc.* **59**, 293); n_α^{20}: 1,39804; n_D^{20}: 1,40032; n_γ^{20}: 1,41092 (BR., *A.* **200**, 186; *Ph. Ch.* **16**, 216); n_D^{19}: 1,4005 (GL., *Soc.* **45**, 246). Molekularrefraktion und -dispersion: GL., *Soc.* **59**, 295; BRÜHL. Lichtabsorption: LEY, ULRICH, *B.* **42**, 3448. — Oberflächenspannung: LATTEY, *Soc.* **91**, 1972. Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* **66**, 387. — Molekulare Verbrennungswärme für flüssiges Triäthylamin bei konstantem Volumen: 1038,3 Cal. (MULLER, *Bl.* [2] **44**, 609), 1038,8 Cal. (LEMOULT, *C. r.* **143**, 748; *A. ch.* [8] **10**, 419), bei konstantem Druck: 1040,7 Cal. (LEMOULT), für gasförmiges Triäthylamin bei konstantem Druck: 1047,1 Cal. (MULLER), 1052,38 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* **52**, 348), Bildungswärme: THOMSEN; LEMOULT. Kritische Temperatur: PAWLEWSKI, *B.* **16**, 2633; VINCENT, CHAPPUIS, *J.* **1886**, 202. Kritischer Druck: VINC., CHAP. — Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* **55**, 692, 748. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **9**, 94. — Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $6,4 \times 10^{-4}$ (BREDIG, *Ph. Ch.* **13**, 298; vgl. auch OSTWALD, *J. pr.* [2] **33**, 364). Elektrolytische Dissoziationskonstante bei verschiedenen Temperaturen: HANTZSCH, SEBALD, *Ph. Ch.* **30**, 298. Berechnung der „wahren" Dissoziationskonstante: MOORE, *Soc.* **91**, 1379. Verteilung von HCl zwischen Triäthylamin und Anilin: GOLDSCHMIDT, SALCHER, *Ph. Ch.* **29**, 110. Über Salzbildung von Triäthylamin mit H_2S und HCN in Äther bei 70° vgl. PETERS, *B.* **39**, 2784; **40**, 1478. Salzbildung des Triäthylamins mit Enolen und Verwendung als Reagens zur Unterscheidung zwischen Enol- und Keto-Verbindungen: MICHAEL, SMITH, *A.* **363**, 36.

Triäthylamin zerfällt bei 1270° unter Bildung von viel HCN und CH_4 und unter starker Verkohlung (A. MULLER, *Bl.* [2] **45**, 439). — Wird von Wasserstoffsuperoxyd zu Triäthylaminoxyd $(C_2H_5)_3NO$ oxydiert (DUNSTAN, GOULDING, *Soc.* **75**, 1006). Triäthylamin ist durch Permanganat leicht oxydierbar (VORLÄNDER, *A.* **345**, 256, 257); Geschwindigkeit der Oxydation durch $KMnO_4$ in saurer Lösung: VORL., BLAU, WALLIS, *A.* **345**, 272. — Einw. von Brom auf Triäthylamin: NORRIS, *Am.* **20**, 53, 61. Das Hydrochlorid des Triäthylamins zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung von Äthylchlorid und Diäthylamin (A. W. HOFMANN, *J.* **1860**, 343). Triäthylamin vereinigt sich mit Schwefelsäureanhydrid zu $(C_2H_5)_3N{<}^{O}_{SO_2}$ (?) (s. S. 101) (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* **16**, 1267). Beim starken Einkochen des salzsauren Triäthylamins mit Kaliumnitritlösung wird das Triäthylamin unter Bildung von wenig Diäthylnitrosamin zerstört (GEUTHER, *Z.* **1865**, 121; **1866**, 513). — Triäthylamin fällt aus Cuprisalzen $Cu(OH)_2$ und löst es im Überschuß nicht (TSCHUGAJEW, *B.* **40**, 174). Über die Fällung verschiedener Metallsalzlösungen durch Triäthylamin vgl. LEA, *J.* **1862**, 332.

Triäthylamin vereinigt sich bei 100° mit Äthyljodid (in Aceton- oder Benzol-Lösung) rasch zu Tetraäthylammoniumjodid (vgl. A. W. HOFMANN, *A.* **78**, 257), mit Äthylbromid langsamer zu Tetraäthylammoniumbromid, während Äthylchlorid nicht addiert wird (MENSCHUTKIN, *Ph. Ch.* **5**, 592); Einfluß von Lösungsmittel und Temperatur auf die Geschwindig-

keit der Reaktion mit Äthyljodid und Äthylbromid: VON HEMPTINNE, BEKAERT, *Ph. Ch.* **28**, 225. Isopropyljodid reagiert mit Triäthylamin bei 100° unter Bildung von Propylen und Triäthylammoniumjodid; geht die Reaktion in Alkohol vor sich, so bildet sich daneben auch noch Äthylisopropyläther (REBOUL, *C. r.* **93**, 69; *J.* **1881**, 408). In analoger Weise liefert Tertiärbutylbromid mit Triäthylamin bei 100° Isobutylen und Triäthylammoniumbromid, in alkoholischer Lösung daneben auch noch Äthyltertiärbutyläther (REB., *C. r.* **93**, 70; *J.* **1881**, 408). Mit α-Brom-propylen $CH_3\cdot CH:CHBr$ und ebenso mit β-Brom-propylen $CH_3\cdot CBr:CH_2$ reagiert Triäthylamin unter Bildung von Allylen und von Triäthylammoniumbromid; mit γ-Brom-propylen (Allylbromid) dagegen verbindet sich Triäthylamin zu Triäthylallylammoniumbromid (REB., *C. r.* **92**, 1422; *J.* **1881**, 408). Mit o-Xylylendibromid entsteht in Alkohol bei 100° das diquartäre Bromid $C_6H_4[CH_2\cdot N(C_2H_5)_3Br]_2$ (PARTHEIL, SCHUMACHER, *B.* **31**, 593). — Bei der Einw. von organischen Säurechloriden auf Triäthylamin entstehen keine Additionsprodukte, vielmehr wird dem Säurechlorid HCl zur Bildung von salzsaurem Triäthylamin entzogen (WEDEKIND, *A.* **318**, 99). Aus Isobutyrylchlorid entsteht hierbei Tetramethylcyclobutandion $(CH_3)_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C(CH_3)_2$ (Syst. No. 667) und eine Verbindung $C_{10}H_{21}ON$ (S. 102); aus Phenylchloracetylchlorid entsteht eine Verbindung $C_{14}H_{20}ONCl$ (s. bei Phenylchloracetylchlorid, Syst. No. 941) (WEDEKIND, MILLER, *B.* **42**, 1272).

Mikrochemische Reaktionen des Triäthylamins: BOLLAND, *M.* **29**, 973. — Prüfung auf NH_3 und Bestimmung desselben: FRANÇOIS, *C. r.* **144**, 857. — Trennung von Äthylamin, Diäthylamin, Triäthylamin und Tetraäthylammoniumhydroxyd voneinander und von Ammoniak s. S. 88.

Hydrate des Triäthylamins: $C_6H_{15}N + H_2O$. Flüssigkeit. $D^{13,9}$: 0,7295. Sehr wenig löslich in Wasser (HENRY, *Bull. de l'Acad. roy. Belgique* [3] **27**, 456; *B.* **27** Ref., 579; vgl. auch GUTHRIE, *J.* **1884**, 133). — $C_6H_{15}N + 2H_2O$. Erstarrungspunkt: —19,2° (PICKERING, *Soc.* **63**, 164).

Salze des Triäthylamins mit anorganischen Säuren: $C_6H_{15}N + HCl = (C_2H_5)_3NHCl$ (Triäthylammoniumchlorid). Dihexagonal- (oder hexagonal-)pyramidale (WAGNER, *Z. Kr.* **43**, 176; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 192) Krystalle (aus Alkohol). Sublimiert von 245° an, schmilzt bei 253—254° (WAG.). D: 1,073 (WAG.); D_4^{21}: 1,06885 (H. SCHIFF, MONSACCHI, *Ph. Ch.* **24**, 516). 1 Tl. Wasser löst bei 25—30° ca. 1,5 Tle. Salz (H. SCHIFF, MONS.). Dichte und Ausdehnung der wäßr. Lösungen: H. SCHIFF, MONS. Löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther (WAG.); sehr wenig löslich in Benzol (H. SCHIFF, MONS.). Leitfähigkeit und Molekulargewicht in verflüssigten Halogenwasserstoffen und in verflüssigtem Schwefelwasserstoff: STEELE, MC INTOSH, ARCHIBALD, *Ph. Ch.* **55**, 156; in verflüssigtem Schwefeldioxyd: WALDEN, CENTNERSZWER, *Ph. Ch.* **39**, 527, 577. — $C_6H_{15}N + HBr$. Dihexagonal- (oder hexagonal-)pyramidale Krystalle (WAGNER, *Z. Kr.* **43**, 177; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 192). Sublimiert von 225° ab, sintert von 242° ab, schmilzt bei 248° (WAG.); F: 248—250° (Zers.) (GARZINO, *J.* **1889**, 1327). D: 1,322 (WAG.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (GARZ.); löslich in Chloroform (WAG.). Überführungszahl des Kations in verflüssigtem Bromwasserstoff: STEELE, *C.* **1905** I, 654. — Verbindungen von Triäthylammoniumbromid mit Thioharnstoff: $C_6H_{15}N + HBr + 2CH_4N_2S$. Kleine Prismen (aus Alkohol) (REYNOLDS, *Soc.* **59**, 391). — $C_6H_{15}N + HBr + 3CH_4N_2S$. Krystalle (REY., *Soc.* **59**, 390). — $C_6H_{15}N + HI$. Hexagonale Prismen. F: 181°. D: 1,456; sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Alkohol, unlöslich in Äther (WAGNER, *Z. Kr.* **43**, 178). — $C_6H_{15}N + HI + I_2$. Öl. (NORRIS, FRANKLIN, *Am.* **21**, 505). — $2C_6H_{15}N + H_2S$. *B.* Aus Triäthylamin und H_2S in Äther bei —70° (PETERS, *B.* **40**, 1479, 1481). Zersetzt sich zwischen —55° und —45°. — Verbindung von Triäthylamin mit Schwefelsäureanhydrid, „Anhydrotriäthylsulfamidsäure" $C_6H_{15}O_3NS = (C_2H_5)_3N<\genfrac{}{}{0pt}{}{SO_2}{O}$ (?). *B.* Aus Triäthylamin und SO_3 (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* **16**, 1267). Tafeln (aus Aceton). F: 91,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser und Äther. Reagiert neutral. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Triäthylamin und Schwefelsäure. — Uranat. Gelblichbrauner, gelatinöser Niederschlag (CARSON, NORTON, *Am.* **10**, 221). — $C_6H_{15}N + HNO_3$. Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 98—99°. Hygroskopisch (FRANCHIMONT, *R.* **2**, 339).

Salze des Triäthylamins mit organischen Verbindungen sauren Charakters (soweit sie in diesem Handbuch an früherer Stelle als Triäthylamin abgehandelt sind): Hydrocyanid $C_6H_{15}N + HCN$ (Triäthylammoniumcyanid). *B.* Aus Triäthylamin und Blausäure in Äther bei —70° (PETERS, *B.* **39**, 2784). Nadeln. Zersetzt sich zwischen —40° und —50°. — Acetat $C_6H_{15}N + 4C_2H_4O_2$. Dickes Öl. Siedet unter Dissoziation bei 162°. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther (GARDNER, *B.* **23**, 1539). — Saures Oxalat $C_6H_{15}N + H_2C_2O_4$. Rhombische Blättchen (LOSCHMIDT, *J.* **1865**, 375). — Cyanat. Weiß, krystallinisch. Ziemlich beständig (MICHAEL, HIBBERT, *A.* **364**, 140). — Verbindung

von Triäthylamin mit Acetondioxalsäurediäthylester (vgl. Bd. III, S. 860) $C_6H_{15}N + C_{11}H_{14}O_7$. Gelbes Öl (MICHAEL, SMITH, *A.* **363**, 54).

Additionelle Verbindungen aus Triäthylamin (bezw. seinen Salzen) und anorganischen Salzen usw.: $2C_6H_{15}N + 2HCl + CuCl_2$. Monoklin-prismatische, bräunlichgelbe Tafeln (TOPSÖE, *Z. Kr.* **8**, 266; *J.* **1883**, 620; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 347). — $C_6H_{15}N + HCN + AgCN$. *B.* Man schüttelt eine Lösung von Triäthylammoniumchlorid in absol. Methylalkohol mit AgCN bei -10^0, filtriert und fällt mit Äther (MICHAEL, HIBBERT, *A.* **364**, 75). Weiße verfilzte Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich bei Zimmertemperatur bald unter Bildung von Silbercyanid. — $C_6H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Hellgelbe monokline Krystalle (TOPSÖE, *Sitzungsberichte d. K. Akademie d. Wissensch. Wien* **73 II**, 107; *Z. Kr.* **8**, 266; *J.* **1883**, 619; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 448). Schmilzt unter 100^0. D: 2,197. Schwer löslich in siedendem, fast unlöslich in kaltem Wasser. — $2C_6H_{15}N + 2HCl + HgCl_2$. Hexagonale Krystalle (TOPSÖE, *Z. Kr.* **8**, 267; *J.* **1883**, 620; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 348). Zerfließlich; löslich in wenig Wasser, wird durch viel Wasser zersetzt. — Verbindung von Triäthylamin mit Quecksilbernitroform (vgl. Bd. I, S. 79) $C_6H_{15}N + Hg(CO_6N_3)_2$. Gelbe Nadeln (LEY, *B.* **38**, 975). — $C_6H_{15}N + HCl + 2HgCl_2$. Monoklin-prismatische Nadeln (TOPSÖE, *Z. Kr.* **8**, 267; *J.* **1883**, 620; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 387). Schwer löslich in kaltem Wasser, zersetzt sich mit heißem Wasser. — $C_6H_{15}N + HCl + 6HgCl_2$. Zur Zusammensetzung vgl. STRÖMHOLM, *J. pr.* [2] **66**, 471. Trigonale Krystalle (TOPSÖE, *Z. Kr.* **8**, 268; *J.* **1883**, 620; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 394). Geht beim Behandeln mit Äther in das Salz $C_6H_{15}N + HCl + 2HgCl_2$ über (STR.). — $2C_6H_{15}N + 2HCl + CeCl_4$. *B.* Aus Triäthylammoniumchlorid und einer Lösung von Cerdioxydhydrat in methylalkoholischer Salzsäure (KOPPEL, *Z. a. Ch.* **18**, 309). Krystalle (aus Alkohol). Wird durch Wasser unter Chlorentwicklung zersetzt. — $2C_6H_{15}N + 2HBr + SnBr_4$. Hellgelbe rhombenförmige Platten (COOK, *Am.* **22**, 445). — $C_6H_{15}N + HI + BiI_3$. Scharlachrote kurze Prismen (KRAUT, *A.* **210**, 317). — $2C_6H_{15}N + 2HCl + MoOCl_3$. Grün (NORDENSKJÖLD, *B.* **34**, 1574). — $2C_6H_{15}N + 4HCN + Fe(CN)_2$. Farblose Blättchen. Wird an der Luft blau (E. FISCHER, *A.* **190**, 186). — $C_6H_{15}N + HCl + FeCl_3$. Grüngelbe, sehr hygroskopische Nadeln (SCHOLTZ, *Ar.* **247**, 538). — $2C_6H_{15}N + 2HCl + IrCl_4$. Dunkelrote rhombische (LENK) Krystalle (aus 10%iger Salzsäure). Löslich in Wasser, sehr wenig löslich in siedendem absolutem Alkohol (GUTBIER, LINDNER, *Ph. Ch.* **69**, 310). — $2C_6H_{15}N + 2HBr + IrBr_4$. Dunkelblauschwarze Platten (aus verdünnter Bromwasserstoffsäure in Gegenwart von Bromdämpfen). Löslich in Wasser. Empfindlich gegen Belichtung (GUTBIER, RIESS, *B.* **42**, 4775). — $2C_6H_{15}N + 2HCN + Pt(CN)_2$. Farblose, monoklin-prismatische (pseudohexagonale) (BREZINA, *M.* 1, 903; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 353) Krystalle. F: 80^0 (SCHOLZ, *M.* **1**, 903). — $2C_6H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$ (A. W. HOFMANN, *A.* **74**, 162). Rötlichgelbe monoklin-prismatische Krystalle (TOPSÖE, *Sitzungsberichte d. K. Akademie d. Wissensch. Wien* **73 II**, 105; *Z. Kr.* **8**, 265; *J.* **1883**, 619; RIES, *Z. Kr.* **36**, 350; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 518). D: 1,903 (R.). In Wasser sehr leicht löslich (A. W. H.). — $2C_6H_{15}N + 2HBr + PtBr_4$. Carmoisinrote monoklin-prismatische Krystalle (TOPSÖE, *Sitzungsberichte d. K. Akademie d. Wissensch. Wien* **73 II**, 106; *Z. Kr.* **8**, 265; *J.* **1883**, 619; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 519). F: 231—232^0 (GUTBIER, BAURIEDEL, *B.* **42**, 4247). — $2C_6H_{15}N + 2HSCN + Pt(SCN)_4$. Orangegelbe Tafeln. F: 165—167^0 (GUARESCHI, *C.* **1891 II**, 621).

Verbindung $C_{10}H_{21}ON$. *B.* Neben Tetramethylcyclobutandion $(CH_3)_2C\genfrac{}{}{0pt}{}{<CO>}{<CO>}C(CH_3)_2$ (Syst. No. 667), bei der Einw. von Triäthylamin auf Isobutyrylchlorid in Schwefelkohlenstoff (WEDEKIND, MILLER, *B.* **42**, 1272). — Schwach gelbliches Öl, das beim Stehen an der Luft farblos wird. Kp: 192—193^0. D^{18}: 0,892. n_D^{18}: 1,440. — Wird beim Kochen mit Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien nicht verändert. Wird beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 120—130^0 in Triäthylamin und Isobuttersäure gespalten.

Triäthylaminoxyd (Triäthyloxamin) $C_6H_{15}ON = (C_2H_5)_3NO$. *B.* Aus Triäthylamin und H_2O_2 (DUNSTAN, GOULDING, *Soc.* **75**, 1006). Das Hydrojodid entsteht aus β.β-Diäthylhydroxylamin und C_2H_5I (D., G., *Soc.* **75**, 802; LACHMAN, *B.* **33**, 1028). — Farblose krystallinische Masse (aus konz. wäßr. Lösung im Vakuum) (D., G., *Soc.* **75**, 1007; vgl. D., G., *Soc.* **79**, 642). Sehr leicht löslich in Wasser mit stark alkalischer Reaktion (D., G., *Soc.* **75**, 802); sehr schwer löslich in Chloroform, unlöslich in Äther (L.). — Wird beim Erhitzen zersetzt (L.). Reduziert FEHLINGsche Lösung erst beim Kochen (L.). Durch Reduktion mit Zinkstaub und Wasser oder konz. Jodwasserstoffsäure entsteht Triäthylamin (D., G., *Soc.* **75**, 803). Gibt Niederschläge mit $CuSO_4$ und $AgNO_3$ (D., G., *Soc.* **75**, 802). Beim Erhitzen der Lösung des Sulfats auf 200^0 entstehen Kondensationsprodukte des Acetaldehyds und Diäthylamin (D., G., *Soc.* **75**, 802). — $C_6H_{15}ON + HCl$. Zerfließliche Nadeln, löslich in Wasser und Alkohol (D., G., *Soc.* **75**, 802). — $C_6H_{15}ON + HI$. Hygroskopische Nadeln (aus Chloroform). Sintert bei ca. 40^0, ist bei 75^0 flüssig (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Benzol, Äther und Ligroin. Zersetzt sich beim Erhitzen

unter Jodabscheidung. Die wäßr. Lösung reagiert stark sauer (L.). — Sulfat. Zerfließliche Krystallrosetten. Zersetzt sich beim Stehen oder Erhitzen (D., G., *Soc.* **75**, 802). — $2\,C_6H_{15}ON + 2\,HCl + PtCl_4$. Orange Prismen mit $2\,H_2O$ (aus Wasser) (L.); krystallisiert aus einem Gemisch von Methylalkohol und Äthylalkohol bei Zusatz von Äther wasserfrei (D., G., *Soc.* **75**, 802). Leicht löslich in Wasser, schwerer in Methylalkohol, noch schwerer in Äthylalkohol (D., G., *Soc.* **75**, 805). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

Methyltriäthylammoniumhydroxyd $C_7H_{19}ON = (C_2H_5)_3N(CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Triäthylamin und Methyljodid; mit feuchtem Silberoxyd gibt es die freie Base (A. W. Hofmann, *A.* **78**, 277). — Die wäßr., stark alkalisch reagierende, bitter schmeckende Lösung der Base hinterläßt im Vakuum eine krystallinische Masse (A. W. H.). Die Base zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich unter Abspaltung von Methyldiäthylamin; bei der Destillation zerfällt sie glatt in Methyldiäthylamin, Äthylen und Wasser (Lossen, *A.* **181**, 378; Collie, Schryver, *Soc.* **57**, 779). Das Chlorid zersetzt sich bei der Destillation teils in Methyldiäthylamin und Äthylchlorid, teils in Triäthylamin und Methylchlorid (L.; C., Sch.).

Salze. $C_7H_{18}N\cdot Cl$. Monokline Krystalle (aus absol. Alkohol) (Wagner, *Z. Kr.* **43**, 186). Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Chloroform. Über eine weitere krystallographische Modifikation vgl. W. — $C_7H_{18}N\cdot Br$. Monokline Säulen (aus absol. Alkohol). D: 1,364 (Wagner, *Z. Kr.* **43**, 187). Sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform. Über eine weitere krystallographische Modifikation vgl. W. — $C_7H_{18}N\cdot I$. Tetragonale Krystalle (aus absol. Alkohol). D: 1,533 (Wagner, *Z. Kr.* **43**, 188). Über eine weitere krystallographische Modifikation vgl. W. In Wasser äußerst leicht löslich; aus der sehr bitter schmeckenden Lösung durch Kali fällbar (A. W. H.). Leicht löslich in Alkohol (W.). — $C_7H_{18}N\cdot I + I_2$. Blauviolette quadratische Blättchen. F: 62° (R. Müller, *A.* **108**, 5). — $C_7H_{18}N\cdot I + I_4$. Dunkelgrüne Blättchen. F: 16° (Geuther, *A.* **240**, 71). — $C_7H_{18}N\cdot I + I_6$. Dunkelbraunviolette Blättchen (Geuther, *A.* **240**, 72); dunkelbraunes Pulver (Strömholm, *J. pr.* [2] **67**, 349). F: 42° (G.). — $C_7H_{18}N\cdot I + I_8$ (?). Schwarzgraue Masse. F: 16—17° (Strömholm, *J. pr.* [2] **67**, 349). — $2\,C_7H_{18}N\cdot Cl + CuCl_2$. Bräunlichgelbe, tetragonale Krystalle. Zerfließlich (Topsöe, *Z. Kr.* **8**, 273; *J.* **1883**, 620; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 350). — $C_7H_{18}N\cdot Cl + AuCl_3$. Tetragonale Krystalle (aus heißer Lösung). Sehr schwer löslich (Topsöe, *Z. Kr.* **8**, 273; *J.* **1883**, 620; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 449). — $2\,C_7H_{18}N\cdot Cl + HgCl_2$. Tetragonale Krystalle. Zersetzt sich in Wasser (Topsöe, *Z. Kr.* **8**, 274; *J.* **1883**, 620; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 350). — $4\,C_7H_{18}N\cdot Cl + 5\,HgCl_2$. Monoklin-prismatisch. Zersetzt sich in Wasser (Topsöe, *Z. Kr.* **8**, 274; *J.* **1883**, 620; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 384). — $C_7H_{18}N\cdot Cl + 2\,HgCl_2$. Monoklin-prismatisch (Topsöe, *Z. Kr.* **8**, 275; *J.* **1883**, 620; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 389). — $2\,C_7H_{18}N\cdot Cl + PtCl_4$. Tetragonale (Klein, *A.* **181**, 369; Topsöe, *Z. Kr.* **8**, 273; *J.* **1883**, 620) Krystalle; nach Ries (vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 479) wahrscheinlich monoklin und beim Erhitzen in eine kubische Kombination übergehend. Schwer löslich in kaltem Wasser (T.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

Tetraäthylammoniumhydroxyd $C_8H_{21}ON = (C_2H_5)_4N\cdot OH$. *B.* Das Jodid bezw. das Bromid entstehen aus Triäthylamin mit Äthyljodid bezw. Äthylbromid (s. S. 100); aus dem Jodid erhält man die freie Base in wäßriger Lösung durch Silberoxyd (A. W. Hofmann, *A.* **78**, 263). Eine wäßr. Lösung der Base erhält man ferner durch Umsetzung des Chlorids mit der äquivalenten Menge KOH in methylalkoholischer Lösung, Filtrieren vom abgeschiedenen KCl nach 1-stündigem Stehen, Zusatz von Wasser und Konzentration unterhalb 50° unter vermindertem Druck (Crichton, *Soc.* **91**, 1794). — Die freie Base ist nur in Lösung und in Form von Hydraten (s. u.) bekannt. Die wäßr. Lösung schmeckt ätzend-bitter und reagiert stark alkalisch (A. W. H.). Elektrocapillare Funktion: Gouy, *A. ch.* [8] **9**, 81. Elektrische Leitfähigkeit: Ostwald, *J. pr.* [2] **33**, 365. — Treibt das Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur aus seinen Salzen aus (A. W. H.). Fällt Metallsalze wie die Ätzalkalien; die mit Zinksalzen und Aluminiumsalzen entstehenden Niederschläge sind im Überschuß des Fällungsmittels löslich (A. W. H.). Gibt mit Zucker und Kupfervitriol eine blaue Lösung (A. W. H.). Verseift Fette (A. W. H.). Mit alkal. Jodkaliumlösung fällt Tetraäthylammoniumjodid aus (A. W. H.). Der Verdampfungsrückstand der wäßr. Lösung von Tetraäthylammoniumhydroxyd liefert bei der trocknen Destillation Triäthylamin, Äthylen und Wasser (A. W. H.). Einwirkung von Cyansäure auf Tetraäthylammoniumhydroxyd bezw. von Kaliumcyanat auf das Sulfat: A. W. H., *A.* **78**, 274; Brüning, *A.* **104**, 201.

Hydrate des Tetraäthylammoniumhydroxyds: $C_8H_{21}ON + 4\,H_2O$. Nädelchen (aus konz. wäßr. Lösung im Vakuum) (Crichton, *Soc.* **91**, 1794; vgl. A. W. Hofmann, *A.* **78**, 266). F: 49—50°; sehr leicht löslich in Wasser; zersetzt sich im Vakuum schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in Triäthylamin, Äthylen und Wasser (C.). — $C_8H_{21}ON + 6\,H_2O$. Aus den Mutterlaugen des Tetrahydrats (C.). F: 55°. Geht bei 55° unter teilweiser Zersetzung in das Tetrahydrat über (C.).

Salze des Tetraäthylammoniumhydroxyds: $C_8H_{20}N\cdot Cl = (C_2H_5)_4NCl$ (Tetraäthylammoniumchlorid). Sehr zerfließlich (Wagner, *Z. Kr.* **43**, 189). D_4^{21}: 1,0801

(SCHIFF, MONSACCHI, *Ph. Ch.* **24**, 517). Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton (WAG.). Etwas löslich in Benzol (SCH., M.). Löslichkeit in Acetonitril: WALDEN, *Ph. Ch.* **55**, 712. Dichte wäßr. Lösungen: SCH., M. Magnetische Drehung: PERKIN, *Soc.* **55**, 715. Wird bei der Temperatur der flüssigen Luft durch Kathodenstrahlen rosa bis safrangelb (GOLDSTEIN, *B.* **36**, 1979). Nimmt bei 0° 3 Mol. HCl auf (KAUFLER, KUNZ, *B.* **42**, 2484). — $C_8H_{20}N\cdot Cl + 4H_2O$. Monoklin-prismatische Krystalle. F: 37,5°. D: 1,084 (WAGNER, *Z. Kr.* **43**, 189). — $C_8H_{20}N\cdot Cl + C_2H_5\cdot OH$. Monoklin-prismatische Krystalle. D: 1,098 (WAGNER, *Z. Kr.* **43**, 189). — $C_8H_{20}N\cdot Cl + ICl$. *B.* Aus $C_8H_{20}N\cdot Cl$ in warmer verdünnter Chlorwasserstoffsäure mit ICl (TILDEN, *Z.* **1866**, 350), in heißer wäßr. Lösung mit KIO_3 und HCl (ZINCKE, LAWSON, *A.* **240**, 124 Anm.) oder in wäßr. Lösung mit der Verbindung HCl+ICl (WERNER, *Soc.* **89**, 1638). Gelbe Nadeln (aus Methylalkohol). F: 146—148°, verändert sich schon vorher (Z., L.); goldgelbe Platten, F. 98° (WE.). Löslich in verdünnter Salzsäure; wird durch Wasser zersetzt (T.). — $C_8H_{20}N\cdot Cl + SeO_2$. Sehr zerfließliche weißgelbe Nadeln. Scheidet bei längerer Belichtung im Exsiccator langsam Selen ab. Wird durch Wasser zersetzt (CARNEVALI, *R. A. L.* [5] 17 II, 388). — $C_8H_{20}N\cdot Cl + 3HCl$. *B.* Aus $C_8H_{20}N\cdot Cl$ und Chlorwasserstoff bei 0° (KAUFLER, KUNZ, *B.* **42**, 2484). Flüssig. Erstarrt zwischen —6° und —7°. — $C_8H_{20}N\cdot Br$. Ditrigonal-skalenoedrische Krystalle (aus kaltem absol. Alkohol); D: 1,397 (WAGNER, *Z. Kr.* **43**, 190; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 197). Über eine weitere krystallographische Modifikation vgl.: WAG. Zerfließlich, sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Chloroform (WAG.). Löslichkeit in Acetonitril: WALDEN, *Ph. Ch.* **55**, 712. Wird bei der Temperatur der flüssigen Luft durch Kathodenstrahlen schwefelfarben bis lilagrau (GOLDSTEIN, *B.* **36**, 1979). Addiert bei 0° 2 Mol. HBr (KAUFLER, KUNZ, *B.* **42**, 2485). — $C_8H_{20}N\cdot Br + Br_2$. Hellorangerote Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 78° zu einer dunkelroten Flüssigkeit. Leicht löslich in Alkohol und Schwefelkohlenstoff. Gibt mit alkoholischer Jodlösung nach einiger Zeit einen Niederschlag des Trijodids. Verbindet sich mit Brom zu einem unbeständigen Pentabromid (MARQUART, *B.* **3**, 284). — Verbindung von Tetraäthylammoniumbromid mit Thioharnstoff. $C_8H_{20}N\cdot Br + 2CH_4N_2S$. Prismen. F: 159—160° (REYNOLDS, *Soc.* **59**, 388). — $C_8H_{20}N\cdot I$. Tetragonal-skalenoedrische Krystalle (aus warmem Wasser) (SLAVÍK, *Z. Kr.* **36**, 274; WAGNER, *Z. Kr.* **43**, 191; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 196). D^4: 1,559 (SCHRÖDER, *B.* **12**, 562); D: 1,566 (SLAVÍK). Über eine weitere krystallographische Modifikation vgl. WAGNER, *Z. Kr.* **43**, 192. Leicht löslich in Wasser; wird aus der wäßr. Lösung durch Ätzkali gefällt (A. W. HOFMANN, *A.* **78**, 260). 100 g der gesättigten wäßr. Lösung enthalten bei 0° 15,5, bei 25° 31,44 g Salz; 100 g der gesättigten methylalkoholischen Lösung enthalten bei 0° 4,44, bei 25° 12,29 g Salz; 100 g der gesättigten äthylalkoholischen Lösung enthalten bei 0° 0,44, bei 25° 1,25 g Salz (WALDEN, *Ph. Ch.* **55**, 698). Unlöslich in Äther (A. W. HOFMANN, *A.* **78**, 258). Löslichkeit in organischen Verbindungen verschiedener Art: WALDEN, *Ph. Ch.* **55**, 698; **61**, 635. Molekulargröße in verschiedenen organischen Lösungsmitteln: WALDEN, *Ph. Ch.* **55**, 281. Dichten und Brechungsexponenten der Lösungen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln: WALDEN, *Ph. Ch.* **59**, 393; **60**, 91. Wärmetönung beim Lösen in verschiedenen Verbindungen: WALDEN, *Ph. Ch.* **58**, 492. Dissoziationswärme: WALDEN, *Ph. Ch.* **59**, 207. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser von 0°: WALDEN, *B.* **32**, 2866. Leitfähigkeit und Molekulargewicht in flüssigem SO_2: WALDEN, CENTNERSZWER, *Ph. Ch.* **39**, 527, 546, 577. Leitfähigkeit in $POCl_3$, $AsCl_3$, SO_2Cl_2, $SOCl_2$, S_2Cl_2, $SiCl_4$, $SnCl_4$, BCl_3: WALDEN, *Z. a. Ch.* **25**, 209. Leitfähigkeit in Aceton: CARRARA, *G.* **27** I, 207; in Nitrobenzol: DAWSON, JACKSON, *Soc.* **93**, 2071; in verschiedenen organischen Lösungsmitteln: WALDEN, *Ph. Ch.* **54**, 129; **55**, 705. Leitfähigkeit und Viscosität der Lösungen in Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol, Nitrobenzol und binären Gemischen dieser Lösungsmittel: JONES, VEAZEY, *Ph. Ch.* **62**, 44. Tetraäthylammoniumjodid wird bei der Temperatur der flüssigen Luft durch Kathodenstrahlen bläulichgrün (GOLDSTEIN, *B.* **36**, 1979). Ist in warmer Chloroform-Lösung beständig (WEDEKIND, PASCHKE, *B.* **43**, 1308). Nimmt bei gewöhnlicher Temperatur 2 Mol. HI auf (KAUFLER, KUNZ, *B.* **42**, 2486). — $C_8H_{20}N\cdot I + I_2$. *B.* Aus Tetraäthylammoniumjodid mit Jod (WELTZIEN, *A.* **91**, 33), ferner durch Elektrolyse in 10%iger wäßr. Lösung (GOECKE, *Z. El. Ch.* **10**, 249). Tetragonale (HAIDINGER, *A.* **91**, 34; LÜDECKE, *A.* **240**, 91; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 308) Prismen. Rotbraun mit bläulichem Oberflächenschimmer; erscheint parallel zur Hauptachse durchleuchtet rotbraun, parallel zur Nebenachse gelblichrot (LÜ.). Sintert bei 138°; F: 143° (GOE.); F: 142° (DAFERT, *M.* **4**, 499; STRÖMHOLM, *J. pr.* [2] **67**, 348). Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Alkohol (W.); unlöslich in Äther, leicht löslich in Aceton (GOE.). Pharmakologische Wirkung: JACOBI, HAGENBERG, *A. Pth.* **48**, 59. — $C_8H_{20}N\cdot I + I_6$. Schwarzbraune rhombische (LÜDECKE, *A.* **240**, 86) Krystalle. F: 108° (GEUTHER, *A.* **240**, 69). Nimmt aus gesättigter äther. Jodlösung kein Jod mehr auf; geht beim Schütteln mit Äther in das Trijodid über (STRÖMHOLM, *J. pr.* [2] **67**, 348). — Verbindung von Tetraäthylammoniumjodid mit Thioharnstoff. $C_8H_{20}N\cdot I + 2CH_4N_2S$. F: 135° (REYNOLDS, *Soc.* **59**, 387). — $C_8H_{20}N\cdot I + 2HI$. Schwefelgelb (KAUFLER, KUNZ, *B.* **42**, 2486). — $C_8H_{20}N\cdot Cl + SeO_2$ s. o. bei $C_8H_{20}N\cdot Cl$. — $(C_8H_{20}N)_2CrO_4$. Schwer krystallisierbar.

Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (CLASSEN, *J. pr.* [1] **93**, 450; *J.* **1864**, 420). — $(C_8H_{20}N)_2Cr_2O_7$. Säulen (CL., *J. pr.* [1] **93**, 452; *J.* **1864**, 420). — $C_8H_{20}N \cdot HMoO_4 + H_2O$. Weiß, krystallinisch. Zerfließlich, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (CL., *J. pr.* [1] **93**, 447; *J.* **1864**, 420). — $(C_8H_{20}N)_2W_2O_7$. Weiß, krystallinisch, leicht löslich in Wasser (CL., *J. pr.* [1] **93**, 446; *J.* **1864**, 420). — $C_8H_{20}N \cdot AsO_3$. Säulchen. F: ca. 45°. Zersetzt sich von ca. 100° an (CL., *J. pr.* [1] **93**, 454; *J.* **1864**, 420). — $(C_8H_{20}N)_2HSbO_4$ (?). Krystallinisch, zerfließlich (CL., *J. pr.* [1] **93**, 456; *J.* **1864**, 420). — $C_8H_{20}N \cdot HSn_3O_7$. Krystalle. Unlöslich in Wasser und Alkohol (CL., *J. pr.* [1] **93**, 449; *J.* **1864**, 420). — $(C_8H_{20}N)_2H_4Sn_7O_{17}$ (?) (CL., *J. pr.* [1] **93**, 449; *J.* **1864**, 420). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

$2C_8H_{20}N \cdot Cl + CuCl_2$. Bräunlichgelbe, 4- oder 8-seitige tetragonale Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser (TOPSÖE, *Z. Kr.* **8**, 269; *J.* **1883**, 620; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 350). — $2C_8H_{20}N \cdot Cl + 5CuCl_2$. Tief rubinrote Prismen (MEYERHOFFER, *M.* **14**, 165). — $C_8H_{20}N \cdot I + 2AgI$. Weiß. Schmilzt bei 225—230° zu einer gelben Flüssigkeit; gegen Tageslicht beständig (STRÖMHOLM, *B.* **36**, 142). — $C_8H_{20}N \cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe, monoklin-prismatische, 4- oder 8-seitige Tafeln (aus heißer Lösung) (TOPSÖE, *Z. Kr.* **8**, 269; *J.* **1883**, 620; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 449). Schwer löslich in kaltem Wasser (A. W. HOFMANN, *A.* **78**, 271). — $2C_8H_{20}N \cdot Cl + HgCl_2$. Tetragonale Tafeln. Leicht löslich in Wasser unter Zersetzung (To., *Z. Kr.* **8**, 270; *J.* **1883**, 620; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 351). — $C_8H_{20}N \cdot Cl + HgCl_2$. Flache, triklinpinakoidale (pseudohexagonale) Nadeln. Zersetzt sich mit Wasser (TOPSÖE, *Z. Kr.* **8**, 270; *J.* **1883**, 620; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 373). — $C_8H_{20}N \cdot Cl + 2HgCl_2$. Sechsseitige, triklinpinakoidale Prismen (To., *Z. Kr.* **8**, 271; *J.* **1883**, 620; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 389). Geht beim Schütteln mit Äther in das Salz mit 1 $HgCl_2$ über (STRÖMHOLM, *B.* **31**, 2303). — $C_8H_{20}N \cdot Cl + 3HgCl_2$. Monoklin-prismatische Krystalle. Schwer löslich (To., *Z. Kr.* **8**, 272; *J.* **1883**, 620; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 392). — $C_8H_{20}N \cdot Cl + 6HgCl_2$. Trigonale Krystalle (To., *Z. Kr.* **8**, 272; *J.* **1883**, 620; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 382, 395). F: 220—225° (STRÖMHOLM, *B.* **31**, 2291). Geht bei Behandlung mit Äther in das Salz mit $2HgCl_2$ über (STRÖMHOLM, *B.* **31**, 2303; *J. pr.* [2] **66**, 438, 471). — $2C_8H_{20}N \cdot I + 3HgI_2$. *B.* Bei der Einw. von Äthyljodid auf das beim Überleiten von Ammoniak über Quecksilberoxyd in der Wärme entstehende Quecksilbernitrid N_2Hg_3 (?) (MÜLLER, *A.* **108**, 6), auf weißen Präcipitat ($H_2N \cdot HgCl$) (SONNENSCHEIN, *A.* **101**, 20; ZIPKIN, *C.* **1909** II, 1914) oder auf die MILLONsche Base $3HgO + Hg(NH_2)_2 + 2H_2O$ (GERRESHEIM, *A.* **195**, 381). Gelbe Krystalle (MÜ.). F: 153° bis 154° (GE.), 158° (ZI.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol (MÜ.). — $C_8H_{20}N \cdot I + HgI_2$. *B.* Durch Einw. von Quecksilber auf Tetraäthylammoniumtrijodid in Alkohol (RISSE, *A.* **107**, 223). Hellgelbe Schuppen (aus warmem Alkohol). Kaum löslich in Wasser. — $C_8H_{20}N \cdot CN + 2Hg(CN)_2$. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (STRÖMHOLM, *B.* **31**, 2289). — $2C_8H_{20}N \cdot Cl + SnCl_4$. Monokline, pseudooktaedrische Krystalle (aus heißem Wasser). D: 1,483. Geht beim Erwärmen in eine reguläre, beim Abkühlen wieder in die monokline Modifikation über. Schwer löslich in verdünnter Salzsäure (RIES, *Z. Kr.* **39**, 69). — $4C_8H_{20}N \cdot I + 3PbI_2$. Weiße mikroskopische Stäbchen. Wird durch Wasser nicht zersetzt (MOSNIER, *A. ch.* [7] **12**, 386). — $3C_8H_{20}N \cdot Cl + 2BiCl_3$. Farblose sechsseitige Täfelchen (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **3**, 344). — $3C_8H_{20}N \cdot Br + 2BiBr_3$. Bräunlichgelbe Krystalle (JÖ., *J. pr.* [2] **3**, 341). — $3C_8H_{20}N \cdot I + 2BiI_3$. Bräunlichrote Krystalle (JÖ., *J. pr.* [2] **3**, 339). — $C_8H_{20}N \cdot Cl + SeO_2$ s. S. 104 bei $C_8H_{20}N \cdot Cl$. — $2C_8H_{20}N \cdot Br + SeBr_4$. Blättchen (aus Alkohol) (LENHER, *Am. Soc.* **20**, 574). — $2C_8H_{20}N \cdot Cl + UO_2Cl_2$. Grünlichgelbe tetragonale (SACHS, *B.* **37**, 471) Krystalle. Wird durch Wasser nicht zersetzt (RIMBACH, *B.* **37**, 471). — $3C_8H_{20}N \cdot CN + Fe(CN)_3 + 4H_2O$. Gelbe Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in warmem Alkohol, unlöslich in kaltem Alkohol und Äther (BERNHEIMER, *B.* **12**, 409). — Salz der Nitroprussidwasserstoffsäure $(C_8H_{20}N)_2[Fe(NO)(CN)_5] + H_2O$. Leicht verwitternde, rote Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (BERNHEIMER, *Sitzungsberichte der Akademie d. Wissensch. Wien* **80** II, 330; *J.* **1880**, 396). — $C_8H_{20}N \cdot Cl + FeCl_3$. Hellgelbe Nadeln, sintert allmählich oberhalb 240° (SCHOLTZ, *Ar.* **247**, 538). — $C_8H_{20}N \cdot [Fe_4(NO)_7S_3]$. Trikline (ZAMBONINI, *G.* **37** II, 29) Krystalle (aus Aceton) (BELLUCCI, CARNEVALI, *R. A. L.* [5] **16** I, 659; *G.* **37** II, 28). D^{19}: 1,883. Unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in warmem Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in kaltem Benzol, Äther und Chloroform. Beständig gegen 50%ige siedende Kalilauge. — $2C_8H_{20}N \cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelb (A. W. HOFMANN, *A.* **78**, 270). Monoklin-prismatisch (TOPSÖE, *Z. Kr.* **8**, 268; RIES, *Z. Kr.* **36**, 361; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 527); D: 1,776 (R.); beim Erwärmen verwandeln sich die Krystalle in eine reguläre, beim Abkühlen wieder in die monokline Modifikation (R.). Schwer löslich in Wasser, kaum in Alkohol, unlöslich in Äther (A. W. H.).

b) Kuppelungsprodukte aus Äthylamin und Oxoverbindungen.

Oxymethyl-äthylamin, Äthylaminomethanol, Äthylaminomethylalkohol $C_3H_9ON = C_2H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus Formaldehyd und Äthylamin in Wasser (HENRY, *Bull.*

Acad. roy. Belgique [3] **28**, 361; *B.* **28** Ref., 851). — Stechend riechendes Öl. Löslich in Wasser. $D^{11,6}$: 0,9091. — Nicht destillierbar. In Berührung mit festem Kali entsteht Tris-formaläthylamin $C_9H_{21}N_3$ (Syst. No. 3796) (HENRY, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **29**, 28; *B.* **28** Ref., 924).

Oxymethyl-diäthylamin, Diäthylaminomethanol, Diäthylaminomethylalkohol $C_5H_{13}ON = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Diäthylamin und Formaldehyd in Wasser (HENRY, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **28**, 370; *Bl.* [3] **13**, 158). — Stechend riechende Flüssigkeit. $D^{11,6}$: 0,8529. Löslich in Wasser. — Gibt mit Diäthylamin Tetraäthyl-methylendiamin (s. u.), mit Dipropylamin N.N-Diäthyl-N'.N'-dipropyl-methylendiamin.

Acetoxymethyl-diäthylamin $C_7H_{15}O_2N = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch längeres Kochen von diäthylaminomethylschwefligsaurem Natrium (s. u.) mit Essigsäureanhydrid (KNOEVENAGEL, MERCKLIN, *B.* **37**, 4088). — Flüssig. $Kp_{14,5}$: 81—82°.

Diäthylaminomethylschweflige Säure $C_5H_{13}O_3NS = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot O\cdot SO_2H$. *B.* Das Natriumsalz bildet sich aus äquimolekularen Mengen Formaldehyddisulfit und Diäthylamin (KNOEVENAGEL, MERCKLIN, *B.* **37**, 4087). — $Na\cdot C_5H_{12}O_3NS$. Weiße Krystalle (aus Alkohol). Beim Erhitzen mit verd. Chlorwasserstoffsäure oder Kalilauge entsteht unter Abspaltung von Formaldehyd und schwefliger Säure Tetraäthylmethylendiamin (s. u.). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid bildet sich Acetoxymethyl-diäthylamin (s. o.). Mit 1 Mol. KCN in wäßr. Lösung entsteht Diäthylaminoacetonitril.

Chlormethyl-diäthylamin $C_5H_{12}NCl = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Einw. von Chlordimethylsulfat (Bd. I, S. 582) auf $^1/_2$ Mol.-Gew. Diäthylamin in Äther unter starker Abkühlung (HOUBEN, ARNOLD, *B.* **41**, 1575). — Nur als Chloroplatinat isoliert. — $2\,C_5H_{12}NCl + 2\,HCl + PtCl_4$. Dunkelorangerote Nadeln. Sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit.

Bis-[diäthylamino]-methan, N.N.N'.N'-Tetraäthyl-methylendiamin $C_9H_{22}N_2 = [(C_2H_5)_2N]_2CH_2$. *B.* Aus 6,5 g Polyoxymethylen (vgl. Bd. I, S. 566) und 29,2 g Diäthylamin im geschlossenen Rohr bei 100° (KOLOTOW, Ж. **17**, 244; *B.* **18** Ref., 613; EHRENBERG, *J. pr.* [2] **36**, 118). Aus Diäthylamin und wäßr. Formaldehydlösung (HENRY, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **26**, 204; *B.* **26** Ref., 934). Aus Diäthylamin mit Diäthylaminomethanol (HENRY, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **28**, 371; *Bl.* [3] **13**, 158) oder mit Chlordimethylsulfat in Äther bei 0° (HOUBEN, ARNOLD, *B.* **41**, 1576). Durch Erhitzen von diäthylaminomethylschwefligsaurem Natrium mit verd. Salzsäure oder Kalilauge (KNOEVENAGEL, MERCKLIN, *B.* **37**, 4088). — Sehr unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 166—169° (korr.) (Ko.), 168—169° (E.), 168° (HE., *B.* **26** Ref., 934), 168° (teilweise Zersetzung) (HOU., A.). $D^{18,7}$: 0,8105 (HE., *B.* **26** Ref., 934). Löslich in ca. 10 Tln. Wasser (E.). Mit Alkohol, Äther und Chloroform mischbar (E.). — Wird durch verdünnte Säuren sofort in Diäthylamin und Polyoxymethylen zerlegt (E.). Beim Kochen mit wasserhaltigem C_2H_5I entsteht $N(C_2H_5)_4I$ (E.). Addiert CS_2 (E.). — Hydrochlorid. Nädelchen. Sehr zerfließlich (HOU., A.; vgl. E.). — $C_9H_{22}N_2 + 2\,HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen (HOU., A.). — $C_9H_{22}N_2 + CS_2$. *B.* Aus dem über Natrium getrockneten Amin und wasserfreiem Schwefelkohlenstoff (E., *J. pr.* [2] **36**, 122). Gelbliche Flüssigkeit. Siedet bei 130—140° unter Braunfärbung und Zersetzung.

N-[Diäthylaminomethyl]-isovaleriansäureamid $C_{10}H_{22}ON_2 = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isovaleriansäureamid, Diäthylamin und Formaldehyd in heißem Wasser (EINHORN, SPROENGERTS, *A.* **343**, 269). — Hellgelbes Öl. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Gasolin. Zersetzt sich beim Erhitzen. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

N-[Diäthylaminomethyl]-diäthylessigsäureamid $C_{11}H_{24}ON_2 = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diäthylessigsäureamid, Diäthylamin und Formaldehyd in heißem Wasser (E., SP., *A.* **343**, 271). — Halbfeste weiße Masse. — Saures Tartrat. $C_{11}H_{24}ON_2 + C_4H_6O_6 + 2H_6O$. Wärzchen (aus Aceton). F: 67°.

N-[Diäthylaminomethyl]-diäthylmalonsäurediamid $C_{12}H_{25}O_2N_3 = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Diäthylmalonsäurediamid, Diäthylamin und Formaldehyd in heißem Wasser, neben viel N.N'-Bis-[diäthylaminomethyl]-diäthylmalonsäurediamid (EINHORN, SPROENGERTS, *A.* **343**, 274). — Krystalle (aus Äther + Gasolin). F: 109°. Unlöslich in Gasolin.

N.N'-Bis-[diäthylaminomethyl]-diäthylmalonsäurediamid $C_{17}H_{36}O_2N_4 = [(C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO]_2C(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diäthylmalonsäurediamid, Diäthylamin und Formaldehyd in heißem Wasser (E., SP., *A.* **343**, 274). — Nädelchen (aus Petroläther-Gasolin). F: 86°.

N.N'-Bis-[diäthylaminomethyl]-harnstoff $C_{11}H_{26}ON_4 = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Harnstoff, Diäthylamin und Formaldehyd in heißem Wasser (E., SP., *A.* **361**, 139). — Hellgelbes Öl. Auch im Vakuum nicht unzersetzt destillierbar. — Dipikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

N.N′-Bis-[diäthylaminomethyl]-d-weinsäure-diamid $C_{14}H_{30}O_4N_4 = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus N.N′-Bis-[oxymethyl]-d-weinsäure-diamid (Bd. III, S. 520) und Diäthylamin in siedendem Alkohol (EINHORN, FEIBELMANN, *A.* **361**, 143). — Öl. Löslich in Äther und verd. Salzsäure. — Dipikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

Jodmethyl-triäthyl-ammoniumhydroxyd $C_7H_{18}ONI = (C_2H_5)_3N(CH_2I) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht durch Erhitzen von Triäthylamin mit Methylenjodid in alkoholischer Lösung auf 100° im geschlossenen Rohr (LERMONTOW, *B.* 7, 1253). — Salze. $C_7H_{17}IN \cdot I$. Quadratische Tafeln (aus Alkohol). In Wasser sehr löslich; daraus durch Ätzkali fällbar. Durch Silbersalze wird nur ein Jodatom ausgewechselt. Auch beim Kochen mit Ag_2O wird nur $C_7H_{17}IN \cdot OH$ gebildet. — $2C_7H_{17}IN \cdot Cl + PtCl_4$. Oktaeder (aus warmem Wasser + Alkohol). Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Trimolekulares Methylen-äthylamin $C_9H_{21}N_3 = C_2H_5 \cdot N {<}{}^{CH_2 \cdot N(C_2H_5)}_{CH_2 \cdot N(C_2H_5)}{>} CH_2$ s. *Trisformaläthylamin* Syst. No. 3796.

Äthyliden-äthylamin, Acetaldehyd-äthylimid $C_4H_9N = C_2H_5 \cdot N:CH \cdot CH_3$. *B.* Aus Acetaldehyd und Äthylamin (HENRY, *C. r.* **120**, 839). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 48° (HENRY, *Bull. Acad. roy. Belgique* **1904**, 747; *C.* **1904 II**, 945). — Reagiert lebhaft mit HCN unter Bildung von α-Äthylamino-propionitril $CH_3 \cdot CH(NH \cdot C_2H_5) \cdot CN$ (DELÉPINE, *Bl.* [3] **29**, 1200).

Äthylisocyanid, Äthylcarbylamin (Propioisonitril) $C_3H_5N = C_2H_5 \cdot N:C<$. *B.* Durch Einw. von KOH auf eine alkoholische Lösung von Äthylamin und Chloroform (A. W. HOFMANN, *A.* **146**, 109). — Man erhitzt 100 Tle. Silbercyanid mit 115 Tln. Äthyljodid und erhält dadurch die Doppelverbindung $C_2H_5 \cdot NC + AgCN$, welche bei der Zersetzung mit konz. Kaliumcyanidlösung das Äthylisocyanid selbst liefert (GAUTIER, *A. ch.* [4] **17**, 203, 233). Über Bildung von Äthylisocyanid durch Reaktion von C_2H_5I mit anderen Metallcyaniden s. GUILLEMARD, *A. ch.* [8] **14**, 363. Äthylisocyanid entsteht in kleiner Menge (neben Propionitril und Alkohol) bei der Destillation von äthylschwefelsaurem Kalium mit Kaliumcyanid (GAUTIER, *A. ch.* [4] **17**, 180; WADE, *Soc.* **81**, 1598; GUILLEMARD, *A. ch.* [8] **14**, 367). Beim Erhitzen des Additionsproduktes aus Triäthylphosphin und Äthylsenföl unter Druck (A. W. HOFMANN, *B.* **3**, 766). Aus Knallsilber und Äthyljodid (CALMELS, *C. r.* **99**, 794; *J. pr.* [2] **30**, 319). — Scheint ferner beim Auflösen von kohlenstoff- und stickstoffhaltigem Eisen in verd. Säuren zu entstehen (v. CORDIER, *M.* **23**, 217).

Bewegliche, in unreinem Zustand unerträglich riechende Flüssigkeit; der Geruch der reinen Verbindung erinnert an den des Propionitrils, verursacht aber einen sehr unangenehmen bitteren Nachgeschmack (GAUTIER, *A. ch.* [4] **17**, 235). Bleibt bei —66° flüssig (GAU.). Kp: 79° (NEF, *A.* **280**, 295); Kp_{760}: 78,1° (GAUTIER, *A. ch.* [4] **17**, 235; LEMOULT, *C. r.* **143**, 903); $Kp_{757,7}$: 75—78° (korr.) (COSTA, *R. A. L.* [4] 7 II, 310). D^4: 0,7591; $D^{21,3}$: 0,7417; $D^{32,5}$: 0,7296; $D^{41,5}$: 0,71498 (GAU., *A. ch.* [4] **17**, 235); D^{25}: 0,74421 (Co.); n_α^{25}: 1,35870; n_γ^{25}: 1,36999 (Co.). Molekulare Verbrennungswärme unter konstantem Druck: 479,20 Cal. (LEMOULT, *C. r.* **143**, 902; **148**, 1603), 480,1 Cal. (GUILLEMARD, *A. ch.* [8] **14**, 411). Bildungswärme: —23,80 Cal. (LEM., *C. r.* **143**, 902), —24,7 Cal. (GUI., *A. ch.* [8] **14**, 411). Schwer löslich in Wasser, leichter in gewissen Chlorid- und Sulfatlösungen (GAU., *A. ch.* [4] **17**, 235). Explodiert bei raschem Erhitzen auf hohe Temperatur (LEM., *C. r.* **143**, 903). — Beim Erhitzen im geschlossenen Rohr tritt von 100—160° zunächst Polymerisation, von 160—220° Entpolymerisation und Umlagerung in Propionitril ein, die bei 240° vollständig ist (GUI., *C. r.* **144**, 142; *Bl.* [4] **1**, 272; *A. ch.* [8] **14**, 349; vgl. auch NEF, *A.* **280**, 295; WADE, *Soc.* **81**, 1603). Äthylisocyanid gibt in ätherischer Lösung mit Silberoxyd eine Verbindung $C_{13}H_{25}O_4N_5$ (S. 108) und etwas Äthylisocyanat, mit Quecksilberoxyd eine Verbindung $C_9H_{22}O_2N_4$ (S. 108), Äthylisocyanat und Formamid (GAU., *A. ch.* [4] **17**, 242). Durch direkte Hydrierung von Äthylisocyanid in Gegenwart von Nickel bei 160—170° entsteht als Hauptprodukt Methyläthylamin neben etwas Propylamin und Dipropylamin (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **144**, 955; *Bl.* [4] **1**, 614; *A. ch.* [8] **16**, 95). Äthylisocyanid verbindet sich in Chloroform- oder Schwefelkohlenstoff-Lösung mit Brom zu Äthylcarbylamindibromid (GUI., *A. ch.* [8] **14**, 324). Wirkt Brom in Gegenwart von Wasser ein, so entstehen Äthylamin, HBr und CO_2 (GUI., *A. ch.* [8] **14**, 326). Alkalische Hypobromit-Lösung erzeugt Äthylalkohol, Stickstoff und CO_2 (GUI., *A. ch.* [8] **14**, 327). Beim Erhitzen mit Schwefel in CS_2-Lösung im geschlossenen Rohr auf 120° entsteht Äthylsenföl (NEF, *A.* **280**, 296). Beim Erhitzen mit alkoholischem Schwefelwasserstoff auf 100° im geschlossenen Rohr wird N-Äthyl-thioformamid gebildet (NEF, *A.* **280**, 297). Mit Sulfurylchlorid in Äther bei —10° entsteht Äthylcarbylamindichlorid (NEF, *A.* **280**, 297). Äthylisocyanid wird durch verdünnte Mineralsäuren schon bei gewöhnlicher Temperatur unter intermediärem Auftreten von N-Äthyl-formamid zu Ameisensäure und Äthylamin gespalten; durch Wasser oder verdünntes Alkali wird diese Hydrolyse

erst bei längerem Erhitzen auf 180° bewirkt (GAU., *A. ch.* [4] 17, 236). Äthylisocyanid reagiert mit Äthyljodid bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung der Verbindung $C_{12}H_{25}N_2I_3$ (s. u.) (GUI., *C. r.* **144**, 141; *A. ch.* [8] **14**, 341; vgl. auch WADE, *Soc.* **81**, 1609). Verbindet sich bei −10° mit Äthylhypochlorit zu N-Äthyl-chlorformiminoäthyläther (NEF, *A.* **287**, 301). Essigsäure setzt sich mit Äthylisocyanid um in N-Äthyl-formamid und Essigsäureanhydrid (GAU., *A. ch.* [4] **17**, 241). Einw. von Äthylisocyanid auf Acetylchlorid, Carbonylchlorid und Chlorameisensäureäthylester: NEF, *A.* **280**, 298, 300. Äthylisocyanid gibt mit Chlorcyan bei 70° Chlor-[äthylimino]-methylcyanid $C_2H_5\cdot N:CCl\cdot CN$ (NEF, *A.* **287**, 302).

$2C_3H_5N + 3HCl$. *B.* Aus Äthylisocyanid und HCl in Äther unter starker Kühlung (GAUTIER, *A. ch.* [4] **17**, 239). Bitter schmeckende Krystalle. Schmilzt bei ca. 80−105° zu einer dicken gelben Flüssigkeit. Sehr hygroskopisch, sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Gibt beim Behandeln mit Kalilauge wesentlich N-Äthyl-formamid neben Ameisensäure, Äthylamin und Äthylisocyanid. — $2C_3H_5N + CuCN$. *B.* Aus Cuprocyanid und Äthylisocyanid in Äther. Zersetzt sich allmählich unter Abgabe von Äthylisocyanid (K. A. HOFMANN, BUGGE, *B.* **40**, 1777). — $C_3H_5N + CuCN$. Farblose Prismen (aus warmem Alkohol). Leicht löslich in Alkohol. Spaltet schon bei gewöhnlicher Temperatur Äthylisocyanid ab (GUILLEMARD, *A. ch.* [8] **14**, 430). — $C_3H_5N + AgCN$. Zur Konstitution vgl. WAGNER, *C.* **1903** II, 827. *B.* Aus Äthylisocyanid und Silbercyanid (GUI., *C. r.* **144**, 142; *Bl.* [4] **1**, 270; *A. ch.* [8] **14**, 344). Man erhitzt Silbercyanid mit Äthyljodid auf 100° und kocht im geschlossenen Rohr mit Wasser aus (E. MEYER, *J. pr.* [1] **68**, 285). Quadratische Säulen (aus Wasser). Schwärzt sich am Licht (M.). Schmilzt im geschlossenen Rohr zwischen 80° und 90° (M.); F: 96−97° (MAQUENNEscher Block) (GUI., *A. ch.* [8] **14**, 425). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 600,5 Cal. (GUI., *A. ch.* [8] **14**, 425). Sehr wenig löslich in Alkohol und Äther (M.). Zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in die Komponenten; beim Erhitzen destilliert ein aus Äthylisocyanid und Propionitril bestehendes Gemisch, dessen Gehalt an Propionitril mit der Destillationstemperatur ansteigt; bei 4-stündigem Erhitzen auf 160° im geschlossenen Rohr erhält man nur noch Propionitril (GUI., *Bl.* [4] **1**, 271). — $5C_3H_5N + Fe_2OCl_4$. *B.* Aus 3 Mol.-Gew. Äthylisocyanid und 1 Mol.-Gew. $FeCl_2$ in trocknem Methylalkohol bei Gegenwart von Luft (K. A. H., B., *B.* **40**, 3762). Goldgelbe rautenförmige Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser mit gelber Farbe. — $4C_3H_5N + Fe_2OCl_4$. *B.* Aus Äthylisocyanid und $FeCl_2$ in trocknem Äther bei Gegenwart von Luft (K. A. H., B., *B.* **40**, 3762). Gelbe viereckige Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser mit gelber Farbe. — $2C_3H_5N + FeCl_3$. Tiefgelbe hygroskopische Krystalle. In Wasser goldgelb löslich (K. A. H., B., *B.* **40**, 3761). — $2C_3H_5N + CoCl_2$. Grüne rhombische (STEINMETZ, *B.* **40**, 3761) Prismen. Leicht löslich in Wasser zu blauer Flüssigkeit (K. A. H., B., *B.* **40**, 3761).

Trimeres Äthylisocyanid $C_9H_{15}N_3$. *B.* Aus Äthylcarbylamin beim Erhitzen auf 160° (GUILLEMARD, *Bl.* [4] **1**, 273; *A. ch.* [8] **14**, 356). — Gelbliches, in der Kälte erstarrendes Öl von schwachem Pyridingeruch. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, ziemlich in Benzol, sehr wenig in Äther. — Explodiert beim raschen Erhitzen. Geht beim vorsichtigen Erhitzen in Propionitril über. Vereinigt sich in Benzol augenblicklich mit Brom zu einer in Benzol unlöslichen Verbindung.

Verbindung $C_{12}H_{25}N_2I_3$. *B.* Man läßt überschüssiges Äthylisocyanid längere Zeit mit sehr wenig Äthyljodid bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung, wobei sich das Gemisch schließlich rotbraun färbt, und destilliert im Vakuum ab (GUILLEMARD, *C. r.* **144**, 141; *Bl.* [4] **1**, 269; *A. ch.* [8] **14**, 341). — Braune Krystallmasse. Leicht löslich in Wasser und den organischen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich leicht in der Hitze unter dem Einfluß von Säuren und Alkalien, im letzteren Falle unter Entwicklung von Diäthylamin.

Verbindung $C_{13}H_{25}O_4N_5$. *B.* Aus Äthylisocyanid in Äther mit Ag_2O (GAUTIER, *A. ch.* [4] **17**, 242). — Krystalle (aus Alkohol). Siedet über 200°. Löslich in Wasser.

Verbindung $C_9H_{22}O_2N_4$. *B.* Aus Äthylisocyanid in Äther bei der Einw. von Quecksilberoxyd (GAUTIER, *A. ch.* [4] **17**, 244). — Krystalle. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther.

Dihalogenide des Äthylisocyanids $C_2H_5\cdot N:CHlg_2$ s. S. 123.

Acetylaceton-mono-äthylimid bezw. **2-Äthylamino-penten-(2)-on-(4)** $C_7H_{13}ON$ = $C_2H_5\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. $C_2H_5\cdot NH\cdot C(CH_3):CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von gasförmigem Äthylamin, zuletzt bei 100°, in Acetylaceton (A. COMBES, C. COMBES, *Bl.* [3] 7, 781). — Flüssig. Kp: 210−215°. — Wird durch verd. Säuren in Acetylaceton und Äthylamin gespalten.

c) *Äthylaminderivate von Monocarbonsäuren.*

Ameisensäure-äthylamid, N-Äthyl-formamid, Formyläthylamin $C_3H_7ON = C_2H_5\cdot NH\cdot CHO$. *B.* Durch Destillation von ameisensaurem Äthylamin (LINNEMANN, *Sitzungsber.*

d. *Akademie d. Wissensch. Wien* **60** II, 48; *J.* **1869**, 602). Aus Äthylisocyanid durch Essigsäure (GAUTIER, *A. ch.* [4] **17**, 241). Aus Äthylisocyanid-Hydrochlorid mit Kalilauge in der Kälte (G., *A. ch.* [4] **17**, 240). Neben Chloroform durch Destillation der Verbindung von Chloral mit Äthylamin (A. W. HOFMANN, *B.* **5**, 247). Aus Äthylisocyanat und Ameisensäure (WURTZ, *A. ch.* [3] **42**, 55; *J.* **1854**, 567). — Dickliche, schwach süßlich riechende Flüssigkeit. Erstarrt nicht bei -30^0 (L.). Kp: $196-197^0$ (L.), 199^0 (W.). D^2: 0,967 (W.); D^{21}: 0,952 (L.). Mit Wasser, Alkohol und Äther in allen Verhältnissen mischbar (G.). Wird durch Pottasche aus der wäßr. Lösung abgeschieden (L.). — Wird durch konz. Chlorwasserstoffsäure und konz. Kalilauge in der Kälte nur sehr langsam zersetzt (L.).

Thioameisensäure-äthylamid, Thioformyläthylamin $C_3H_7NS = C_2H_5\cdot NH\cdot CHS$. *B.* Aus Äthylisocyanid und alkoholischem Schwefelwasserstoff bei 100^0 (NEF, *A.* **280**, 297). — Gelbliches, bitter schmeckendes, schwach riechendes Öl. Kp_{14}: 125^0. Langsam löslich in Wasser, leichter in verd. Natronlauge.

Ameisensäure-diäthylamid, N.N-Diäthyl-formamid, Formyldiäthylamin $C_5H_{11}ON = (C_2H_5)_2N\cdot CHO$. *B.* Durch Destillation äquimolekularer Mengen von Diäthylamin und Ameisensäure (LINNEMANN, *Sitzungsberichte d. Akademie d. Wissensch. Wien* **60** II, 51; *J.* **1869**, 602; BOUVEAULT, *Bl.* [3] **31**, 1322). Diäthyloxamidsäure zerfällt beim Erhitzen glatt in CO_2 und Diäthylformamid (WALLACH, *A.* **214**, 271). — Farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp: $175-178^0$ (L.), $177-178^0$ (W., *A.* **214**, 240); Kp_{15}: 68^0 (B.). D^{19}: 0,908 (L.). Mischbar mit Wasser; wird aus der wäßr. Lösung durch K_2CO_3 abgeschieden (L.). Leicht löslich in Alkohol, Äther (L.). Rötet feuchtes Lackmuspapier (B.); absorbiert HCl unter Erwärmung (W., *A.* **214**, 240). — Mit PCl_5 liefert Diäthylformamid eine Base $C_8H_{14}N_2$ und zuweilen eine Base $C_{10}H_{19}ClN_2$ (W., *B.* **14**, 750; *A.* **214**, 240; W., LEHMANN, *A.* **237**, 236). Die Produkte der Einw. primärer und sekundärer Alkylmagnesiumhalogenide liefern bei der Zersetzung durch Wasser Aldehyde (B.). Tertiäre Alkylmagnesiumhalogenide liefern nur Spuren Aldehyd; tertiäres Amylmagnesiumchlorid liefert z. B. Trimethyläthylen und die Base $(C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2(C_2H_5)$ (B.). — $4C_5H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (W., *B.* **14**, 746; *A.* **214**, 240). — $2C_5H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$ (W., LE., *A.* **237**, 239).

Base $C_8H_{14}N_2$ (?). *B.* Aus Diäthylformamid und 1 Mol. PCl_5 (WALLACH, LEHMANN, *A.* **237**, 236). — Die freie Base konnte nicht isoliert werden; versetzt man das Reaktionsprodukt mit Natron, so erhält man Diäthylamin und Diäthylformamid. — $2C_8H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag.

Base $C_{10}H_{19}N_2Cl$ (?). *B.* Beim Behandeln von Diäthylformamid mit 1 Mol.-Gew. PCl_5 (WALLACH, *B.* **14**, 751; *A.* **214**, 240). Konnte von WALLACH, LEHMANN (*A.* **237**, 238) nicht wieder erhalten werden. — Flüssig. Zersetzt sich bei der Destillation unter Bildung von Pyrrol. — $2C_{10}H_{19}N_2Cl + 2HCl + PtCl_4$. Eigelber Niederschlag.

N.N-Diäthyl-formamidin $C_5H_{12}N_2 = (C_2H_5)_2N\cdot CH:NH$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht neben dem Salz einer Base $C_{10}H_{21}N_3$ (s. bei Diäthylamin, S. 99) bei mehrwöchigem Stehen von 1 Mol.-Gew. salzsaurem Formiminoäthyläther mit 2 Mol.-Gew. Diäthylamin in kaltem absolutem Alkohol (PINNER, *B.* **17**, 179). — $C_5H_{12}N_2 + HCl$. Prismen. F: 125^0. Sehr hygroskopisch. Sehr leicht löslich in Alkohol. Die alkoholische Lösung zersetzt sich beim Kochen unter Entwicklung von NH_3 und Bildung der Base $C_{10}H_{21}N_3$ (S. 99). — $2C_5H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Prismen. F: $208-209^0$. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

Thioameisensäure-diäthylamid, Thioformyldiäthylamin $C_5H_{11}NS = (C_2H_5)_2N\cdot CHS$. *B.* Aus N.N-Diäthyl-formamid und P_2S_5 (WILLSTÄTTER, WIRTH, *B.* **42**, 1921). — Hellgelbes, nicht unangenehm riechendes Öl, das beim Abkühlen zu Nadeln erstarrt, die unterhalb 0^0 schmelzen. Kp_{14}: $116-117^0$. Schwer löslich in heißem Wasser, sonst leicht löslich. Leicht löslich in konz. Chlorwasserstoffsäure. — Gibt mit Methyljodid ein in Nadeln krystallisierendes, bei $111-112^0$ schmelzendes Additionsprodukt.

N.N'-Diäthyl-formamidin $C_5H_{12}N_2 = C_2H_5\cdot N:CH\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus salzsaurem Formiminoäthyläther und alkoholischem Äthylamin (PINNER, *B.* **16**, 1649). — Hydrochlorid. Große zerfließliche Blätter. — $2C_5H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rote, dicke, monoklin-prismatische (FOCK; bei PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 99; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 7) Krystalle (aus heißem Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei $197-198^0$. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem.

Essigsäure-äthylamid, N-Äthyl-acetamid, Acetyläthylamin $C_4H_9ON = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von essigsaurem Äthylamin (MUSSELIUS, Ж. **32**, 29; *C.* **1900** I, 1071). Aus Natriumacetamid und Kaliumäthylsulfat beim Erhitzen (TITHERLEY, *Soc.* **79**, 401). Aus Essigester und Äthylamin (WURTZ, *A. ch.* [3] **30**, 491; *A.* **76**, 334; WALLACH, *A.* **184**, 108). Aus Äthylisocyanat und Essigsäure (WURTZ, *A. ch.* [3] **42**, 52; *J.* **1854**, 566).

Aus Methyläthylketoxim durch „BECKMANNsche Umlagerung" mittels Phosphorpentachlorids; daneben entsteht etwas Propionsäuremethylamid (HANTZSCH, *B.* **24**, 4020). — Ölige Flüssigkeit. Kp: 205°; $D^{4,5}$: 0,942 (WURTZ, *A. ch.* [3] **42**, 54; *J.* **1854**, 566). — Mit Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen mischbar; wird aus der wäßr. Lösung durch KOH abgeschieden (WURTZ, *A. ch.* [3] **42**, 54; *J.* **1854**, 566). — PCl_5 wirkt heftig ein unter Bildung der Base $C_8H_{15}N_2Cl$ (s. u.) (WA.). — $C_4H_9ON + HCl$. Nadeln. F: 60°. Sehr zerfließlich (TITH.). — NaC_4H_8ON. Weißes Pulver (TITH.). — Silbersalz. Orangegelber Niederschlag (TITH.).

Base $C_8H_{15}N_2Cl$. *B.* PCl_5 wirkt auf Äthylacetamid heftig ein unter Bildung der sehr unbeständigen Verbindung $CH_3 \cdot CCl_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$, die schon bei 50° in HCl und das salzsaure Salz der Base $C_8H_{15}N_2Cl$ zerfällt (WALLACH, *A.* **184**, 108). — Die freie Base ist flüssig und unbeständig. Beim Erhitzen mit festem Kali entstehen KCl, Kaliumacetat und N.N'-Diäthyl-acetamidin. — $2\,C_8H_{15}N_2Cl + 2\,HCl + PtCl_4$. Rotgelbe monokline (BODEWIG, *A.* **184**, 110) Prismen (aus heißem wäßr. Alkohol).

N-Äthyl-acetamidin $C_4H_{10}N_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Acetiminoäthyläther und alkoholischem Äthylamin bei Zimmertemperatur (6 bis 8 Tage) (PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 112). — $C_4H_{10}N_2 + HCl$. Kleine Prismen (aus Aceton).

Dichloressigsäure-äthylamid, N-Äthyl-dichloracetamid $C_4H_7ONCl_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CHCl_2$. *B.* Aus Dichloressigsäureester und konz. wäßr. Äthylamin (WALLACH, KAMENSKI, *A.* **214**, 223). — Prismen. F: 59°. Kp: 225—227°. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform. — Gibt mit PCl_5 die Verbindung $C_4H_6ONCl_6P = C_2H_5 \cdot N(POCl_2) \cdot CCl_2 \cdot CHCl_2$ (?) (Kp: 140—150°) und Dichloracet-äthylimid-chlorid.

Trichloressigsäure-äthylamid, N-Äthyl-trichloracetamid $C_4H_6ONCl_3 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CCl_3$. *B.* Aus Trichloressigsäureester und konz. wäßr. Äthylamin (WALLACH, KAMENSKI, *A.* **214**, 225). — Viereckige Tafeln. F: 74°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 229—230°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. — Liefert mit PCl_5 das flüssige Imidchlorid $C_2H_5 \cdot N:CCl \cdot CCl_3$, welches mit Wasser wieder Trichloressigsäureäthylamid regeneriert.

Essigsäure-methyläthylamid, N-Methyl-N-äthyl-acetamid $C_5H_{11}ON = C_2H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Natrium-Äthylacetamid und Kaliummethylsulfat bei 170° (TITHERLEY, *Soc.* **79**, 407). — Öl. Kp: 180°. Mischbar mit Wasser.

Essigsäure-diäthylamid, N.N-Diäthyl-acetamid $C_6H_{13}ON = (C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von essigsaurem Diäthylamin (MUSSELIUS, Ж. **32**, 29; *C.* **1900** I, 1071). Aus Diäthylamin durch Essigsäureanhydrid (PICTET, *B.* **23**, 3013). Durch Einw. von 1 Mol. Acetylchlorid auf 2 Mol. Diäthylamin in Äther (HILDEBRANDT, *A. Pth.* **54**, 129). — Schwach basisch riechende Flüssigkeit. Kp: 185—186°; $D^{4,5}$: 0,9248 (WALLACH, *A.* **214**, 235). — Geschwindigkeit der Oxydation mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung: VORLÄNDER, BLAU, WALLIS, *A.* **345**, 272. Essigsäurediäthylamid gibt beim Erhitzen mit Benzoylchlorid Acetylchlorid neben Benzoesäure-diäthylamid (PICTET). — Physiologische Wirkung: HILDEBRANDT, *A. Pth.* **54**, 130.

Trichloressigsäure-diäthylamid, N.N-Diäthyl-trichloracetamid $C_6H_{10}ONCl_3 = (C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot CCl_3$. *B.* Aus Trichloracetylchlorid und Diäthylamin in Äther unter Kühlung (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* **6**, 236). — Große durchsichtige Prismen. F: 27°. Riecht pfefferminzartig. Sehr wenig löslich in Wasser. Wird von kalter, köchst konz. Salpetersäure bei eintägigem Stehen nicht angegriffen.

N.N'-Diäthyl-acetamidin $C_6H_{14}N_2 = C_2H_5 \cdot N:C(CH_3) \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Die bei der Einw. von PCl_5 auf Äthylacetamid entstehende Base $C_8H_{15}N_2Cl$ (s. o.) wird mit festem Ätzkali erhitzt (WALLACH, *A.* **184**, 115). Das Hydrochlorid entsteht aus salzsaurem Acetiminoäthyläther und alkoh. Äthylamin in der Wärme (PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 112). — Basisch riechendes Öl. Kp: 165—168° (W.). Mit Wasser, Alkohol und Äther mischbar (W.). Reagiert stark alkalisch; fällt in wäßr. Lösung die meisten Metallsalze wie Ammoniak (W.). — Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Essigsäure und Äthylamin (W.). — Oxalat. Nadeln (W.).

Dichloressigsäure-äthylimid-chlorid $C_4H_6NCl_3 = C_2H_5 \cdot N:CCl \cdot CHCl_2$. *B.* Aus Dichloressigsäureäthylamid mit PCl_5 (WALLACH, KAMENSKI, *A.* **214**, 223). — Farblose, nicht unangenehm riechende Flüssigkeit. — Zieht schnell Feuchtigkeit aus der Luft an unter Bildung von Dichloressigsäureäthylamid.

N-Äthyl-diacetamid, Diacetyläthylamin $C_6H_{11}O_2N = C_2H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Äthylisocyanat mit Essigsäureanhydrid auf 180—200° im geschlossenen Rohr (WURTZ, *A. ch.* [3] **42**, 54; *J.* **1854**, 566). — Flüssig. Kp: 185—192°. D^{20}: 1,0092.

Propionsäure-diäthylamid, N.N-Diäthyl-propionamid, Propionyldiäthylamin $C_7H_{15}ON = (C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Diäthylamin und Propionylchlorid (v. BRAUN, *B.* **36**, 2287). — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp: 191°. Leicht löslich in Wasser und Säuren. — Physiologische Wirkung: HILDEBRANDT, *A. Pth.* **54**, 130.

N.N-Diäthyl-propionamidin $C_7H_{16}N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus salzsaurem Propioniminoäthyläther und alkoh. Diäthylamin bei 8-tägigem Stehen (PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 119). — Ätzende Flüssigkeit. Kp: 182—183°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

Buttersäure-diäthylamid, N.N-Diäthyl-butyramid, Butyryldiäthylamin $C_8H_{17}ON = (C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Diäthylamin und Butyrylchlorid in Äther (HILDEBRANDT, *A. Pth.* **54**, 129). — Physiologische Wirkung: H.

N.N'-Diäthyl-isobutyramidin $C_8H_{18}N_2 = C_2H_5 \cdot N:C[CH(CH_3)_2] \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylamin und Isobutyriminoäthyläther (PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 127). — $2C_8H_{18}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Hellrote Nadeln. F: 179° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Isovaleriansäure-äthylamid, N-Äthyl-isovaleramid, Isovaleryläthylamin $C_7H_{15}ON = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Schütteln einer wäßr.-ätzalkal. Lösung von Äthylamin mit Isovalerylchlorid in Äther (EINHORN, HAMBURGER, *A.* **361**, 129). — Öl, das in der Kälte erstarrt. F: ca. 20—30°. Kp_{20}: 121°. Löslich in Äther.

Isovaleriansäure-diäthylamid, N.N-Diäthyl-isovaleramid, Isovaleryldiäthylamin $C_9H_{19}ON = (C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus isovaleriansaurem Diäthylamin durch Erhitzen auf 230° (LIEBRECHT, D. R. P. 129967; *C.* **1902** I, 959). — Riecht pfefferminzartig. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser. Physiologische Wirkung: HILDEBRANDT, *A. Pth.* **54**, 130.

α-Brom-isovaleriansäure-diäthylamid, [α-Brom-isovaleryl]-diäthylamin $C_9H_{18}ONBr = (C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Brom-isovalerylbromid und Diäthylamin (LIEBRECHT, D. R. P. 129967; *C.* **1902** I, 959). — Kp_{20}: 130—135°. Schwer löslich in Wasser, löslich in Äther, leicht löslich in Alkohol und Benzol.

Trimethylessigsäure-äthylamid, N-Äthyl-trimethylacetamid $C_7H_{15}ON = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus Trimethylacetylchlorid und Äthylamin in Äther (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* **6**, 241). — Geruchlose Krystalle. F: 49°. Kp_{765}: 203—204°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

Trimethylessigsäure-diäthylamid, N.N-Diäthyl-trimethylacetamid $C_9H_{19}ON = (C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus Trimethylacetylchlorid und Diäthylamin in Äther (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* **6**, 243). — Pfefferminzähnlich riechendes Öl. Kp: 203°. D^{15}: 0,891. Ist in Wasser bei 0° viel löslicher als bei gewöhnlicher Temperatur. Löslich in Alkohol und Äther.

Diäthylessigsäure-diäthylamid $C_{10}H_{21}ON = (C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot CH(C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem amorphen hochmolekularen Anhydrid der Diäthylmalonsäure (Bd. II, S. 687) und Diäthylamin (EINHORN, v. DIESBACH, *B.* **39**, 1223; EINHORN, *A.* **359**, 164). Aus Diäthylacetylchlorid und Diäthylamin (KALLE & Co., D. R. P. 168451; *C.* **1906** I, 1383). — Schwach mentholartig riechendes Öl. Kp_{12}: 108° (E., v. D.); Kp: 220—221° (K. & Co.). Löslich in 70 Tln. Wasser; leicht löslich in Äther und Benzol (K. & Co.).

Önanthsäure-äthylamid $C_9H_{19}ON = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Durch 5-stündiges Erhitzen von Önanthsäure mit Äthylamin im geschlossenen Rohr auf 230° (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* **6**, 247). — Schwach und nicht unangenehm riechende Flüssigkeit. F: 5—6°. Kp_{767}: 267,5—268,5°. Schwer löslich in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, leichter bei 0°; löslich in Äther.

Önanthsäure-diäthylamid $C_{11}H_{23}ON = (C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen von Önanthsäure mit Diäthylamin im geschlossenen Rohr auf 230° (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* **6**, 247). — Schwach und nicht unangenehm riechende Flüssigkeit. Erstarrt noch nicht bei —15°. Kp_{765}: 257,5—258,5°. D^{15}: 0,881. In Wasser bei gewöhnlicher Temperatur schwer, bei 0° leichter löslich; löslich in Äther.

Acrylsäure-äthylamid $C_5H_9ON = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Acrylsäurechlorid in Benzol und Äthylamin unter Kühlung (MOUREU, *A. ch.* [7] **2**, 179). — Flüssigkeit von schwachem acetamidähnlichem Geruch. Kp_{25}: 127—130°. D^0: 0,978.

d) Äthylaminderivate von Polycarbonsäuren.

Oxalsäure-mono-äthylamid, N-Äthyl-oxamidsäure $C_4H_7O_3N = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von saurem oxalsaurem Äthylamin auf 180° (WURTZ, *A. ch.* [3] **30**, 490). Durch Verseifen von N-Äthyl-oxamidsäureäthylester mit warmem Wasser oder schneller mit Kalkmilch (WALLACH, *A.* **184**, 61, 63; vgl. HEINTZ, *A.* **127**, 47). Das Natriumsalz entsteht durch 8—10-stündiges Erhitzen von 11 kg oxamidsaurem Natrium mit 20 kg äthylschwefelsaurem Natrium und 20 l Wasser auf 180—200° im Autoklaven (BAUM, D. R. P. 77597; *Frdl.* **4**, 29). Das Calciumsalz wird in geringer Menge durch Erwärmen des aus Äthylisocyanid und Chlorameisensäureester entstehenden (nicht isolierten) Imidchlorids $C_2H_5 \cdot N{:}CCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ mit Kalkwasser erhalten (NEF, *A.* **280**, 301). — Geruchlose, beim Erhitzen schwach riechende Blättchen (aus warmem Wasser), sechsseitige Tafeln (durch Eindunsten der kalten wäßr. Lösung) oder biegsame Nadeln (durch Sublimation bei 100°) (H.). F: 120° (H.). Sublimiert leicht (H.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (H.). — Wird durch konz. Kalilauge schon in der Kälte zersetzt, durch Ammoniak auch beim Kochen nicht angegriffen. — $Ca(C_4H_6O_3N)_2 + 2H_2O$. Prismen (aus warmer Lösung). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther; 100 Tle. Wasser lösen bei 17,5° 3,17 Tle. krystallisiertes Salz. Zersetzt sich noch nicht bei 160° (H.). — $Ca(C_4H_6O_3N)_2 + 4H_2O$. Dicke Krystalle (aus kalter konz. wäßr. Lösung) (DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [5] **23**, 349 Anm.). — $Ba(C_4H_6O_3N)_2 + H_2O$. Krystallinisch (WALLACH, *A.* **184**, 61).

Oxalsäure-äthylester-äthylamid, N-Äthyl-oxamidsäure-äthylester, N-Äthyl-oxamäthan $C_6H_{11}O_3N = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Neben N.N'-Diäthyl-oxamid aus Oxalester und 1 Mol.-Gew. konz. alkoholischem Äthylamin (WA., *A.* **184**, 59). — Schwach riechende Flüssigkeit; wird bei —20° nur dickflüssig. Siedet fast unzersetzt bei 244—246°. Mischbar mit Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform. — Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser schnell in Alkohol und Äthyloxamidsäure. Gibt mit PCl_5 Oxalsäure-äthylester-äthylamidchlorid.

Oxalsäure-äthylester-äthylamidchlorid $C_6H_{11}O_2NCl_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CCl_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-Äthyl-oxamidsäureäthylester (s. o.) und PCl_5 unter Petroläther (WA., *A.* **184**, 76). — Nadeln oder große Prismen. Schmilzt etwas über 50°. — Beim Erhitzen auf 100—105° entweichen C_2H_5Cl und CO_2. Gibt mit Wasser N-Äthyl-oxamidsäureäthylester bezw. die freie Säure, mit wäßr. Ammoniak N-Äthyl-oxamid.

Oxalsäure-amid-äthylamid, N-Äthyl-oxamid $C_4H_8O_2N_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Äthylamingas in eine kalt gesättigte alkoh. Lösung von Oxamidsäureäthylester (WALLACH, *A.* **184**, 65). Aus N-Äthyl-oxamidsäureäthylester und wäßr. Ammoniak (WA.). — Wollige Krystallmasse (sublimiert) oder Nadeln (aus Wasser oder sehr verd. Alkohol). F: ca. 202—203°. Sublimiert schon unterhalb des Schmelzpunktes. Leicht löslich in Äther, heißem Wasser und heißem Alkohol, schwieriger in kaltem Wasser und kaltem Alkohol.

Oxalsäure-methylamid-äthylamid, N-Methyl-N'-äthyl-oxamid $C_5H_{10}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus Oxamidsäuremethylester und Äthylamin oder aus Oxamidsäureäthylester und Methylamin (WA., *A.* **184**, 67, 70). — F: 155—157°. Sublimiert leicht.

Oxalsäure-bis-äthylamid, N.N'-Diäthyl-oxamid $C_6H_{12}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Oxalester und Äthylamin (WURTZ, *A. ch.* [3] **30**, 490; *A.* **76**, 334). — *Darst.* Man versetzt eine starke wäßr. Äthylaminlösung unter Abkühlung mit reinem Oxalester (WALLACH, *A.* **184**, 33). — Nadeln (aus Alkohol) (WURTZ). F: 175° (WA., *A.* **214**, 268), 179° (SCHIFF, *B.* **17**, 1034). D^4: 1,1685 (SCHRÖDER, *B.* **12**, 1611). — Gibt mit PCl_5 zunächst das (nicht isolierte) Amidchlorid $C_2H_5 \cdot NH \cdot CCl_2 \cdot CCl_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$, das beim Stehen des Reaktionsgemisches in HCl und das Hydrochlorid des 4- oder 5-Chlor-1-äthyl-2-methyl-glyoxalins $C_2HCl{<}^{N=\!=}_{N(C_2H_5)}{>}C \cdot CH_3$ (Syst. No. 3466) zerfällt (WALLACH, *B.* **7**, 326; *A.* **184**, 34; WALLACH, PIRATH, *B.* **12**, 1064). Einw. von PBr_5: WALLACH, *A.* **214**, 282.

Oxalhydroxamsäure-äthylamid, N-Äthyl-oxamidsäure-hydroxylamid, N'-Oxy-N-äthyl-oxamid $C_4H_8O_3N_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot OH$. *B.* Aus N-Äthyl-oxamidsäureester und Hydroxylamin (PICKARD, ALLEN, BOWDLER, CARTER, *Soc.* **81**, 1572). — Blättchen (aus Äther). F: 138°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Hydroxylaminsalz $NH_3O + C_4H_8O_3N_2$. Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 156°.

N'-Acetoxy-N-äthyl-oxamid $C_6H_{10}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Farblose Nadeln (aus Essigsäure). F: 138° (PI., A., B., C., *Soc.* **81**, 1572).

Monothiooxalsäure-amid-äthylamid, N-Äthyl-monothiooxamid $C_4H_8ON_2S = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Aus Thiooxamidsäureäthylester und Äthylamin in alkoh. Lösung (WEDDIGE, *J. pr.* [2] **9**, 140). — Gelbe Nädelchen.

Dithiooxalsäure-bis-äthylamid, N.N'-Diäthyl-dithiooxamid $C_6H_{12}N_2S_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot CS\cdot CS\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von trocknem H_2S in eine Benzollösung des Chlorids $C_2H_5\cdot NH\cdot CCl_2\cdot CCl_2\cdot NH\cdot C_2H_5$ (aus N.N'-Diäthyl-oxamid und PCl_5) (WALLACH, PIRATH, *B.* **12**, 1064). Durch Erwärmen von Rubeanwasserstoff (Bd. II, S. 565) mit Äthylamin in Alkohol (WALLACH, *A.* **262**, 360). — Gelbrote Blättchen (aus Alkohol). F: 58° (W.). Destilliert beim Erhitzen zum größten Teil unzersetzt (W.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwerer in Ligroin, fast unlöslich in Wasser (W.). Farblos löslich in kalten Alkalien, daraus durch Säuren, auch CO_2, wieder fällbar.

Oxalsäure-mono-diäthylamid, N.N-Diäthyl-oxamidsäure $C_6H_{11}O_3N = (C_2H_5)_2N\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht aus Oxalester und Diäthylamin (A. W. HOFMANN, *Proc. Royal Soc. London* **11**, 67; *J.* **1861**, 495; *B.* **3**, 776). Man trägt die Lösung von 23 Tln. Natrium in absolutem Alkohol in ein Gemisch von 173 Tln. N.N-Diäthyl-oxamidsäureester mit wenig Alkohol ein, erhitzt erst, verdampft dann zur Trockne, löst den Rückstand in wenig Wasser und fällt warm mit 110—120 Tln. 33%iger Salzsäure (WALLACH, *A.* **214**, 270). Zur Darstellung des Natriumsalzes erhitzt man 10 kg oxamidsaures Natrium mit 20 kg äthylschwefelsaurem Natrium und 20 l Wasser im Autoklaven 8—10 Stunden auf 180—200°, fügt 4 kg NaOH in Form von Lauge und weitere 20 kg äthylschwefelsaures Natrium hinzu und erhitzt abermals im Autoklaven 6—8 Stunden auf 180—220° (BAUM, D. R. P. 77597; *Frdl.* **4**, 29). — Schiefe rhombische (HEINTZ, *A.* **127**, 53) Säulen (aus heißem Wasser). F: 99—101° (W.). In Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich (HEINTZ). — Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt glatt in CO_2 und Diäthylformamid (W.). Wird durch siedende Salzsäure leicht, durch siedendes wäßr. Ammoniak nicht verseift (HEINTZ). Mit PCl_5 entsteht bei möglichst niedriger Temperatur N.N-Diäthyl-oxamidsäurechlorid, das aber beim Erwärmen in CO und N.N-Diäthyl-carbamidsäurechlorid zerfällt (W.). — $Ca(C_6H_{10}O_3N)_2 + 2H_2O$. Nädelchen (aus heißem absol. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Äther (DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [5] **23**, 349; HEINTZ).

Oxalsäure-äthylester-diäthylamid, N.N-Diäthyl-oxamidsäure-äthylester, N.N-Diäthyl-oxamäthan $C_8H_{15}O_3N = (C_2H_5)_2N\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Siehe o. bei N.N-Diäthyloxamidsäure. — Flüssig. Kp: 250—254° (A. W. H., *B.* **3**, 779), 253—254° (W., *A.* **214**, 268); nicht flüchtig mit Wasserdampf; unlöslich in Wasser (W.). — Liefert beim Erhitzen mit Diäthylamin auf 200° im geschlossenen Rohr N.N-Diäthyl-formamid (W.).

Oxalsäure-amid-diäthylamid, N.N-Diäthyl-oxamid $C_6H_{12}O_2N_2 = (C_2H_5)_2N\cdot CO\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus N.N-Diäthyl-oxamidsäureäthylester und Ammoniak beim Stehen in der Kälte (A. W. HOFMANN, *Proc. Roy. Soc. London* **11**, 271; *J.* **1861**, 506). — Säulen (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 126—127° (WALLACH, *A.* **214**, 261). Sublimiert schon bei ca. 100° (W.). Siedet unter sehr geringer Zersetzung bei 266—268° (korr.) (W.). Löslicher in Wasser als N.N'-Diäthyl-oxamid (H.). — Gibt mit PCl_5 wenig 4- oder 5-Chlor-1-äthyl-2-methyl-glyoxalin $C_6H_9N_2Cl$ (Syst. No. 3466) (W.).

Oxalsäure-äthylamid-diäthylamid, N.N.N'-Triäthyl-oxamid $C_8H_{16}O_2N_2 = (C_2H_5)_2N\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus N.N-Diäthyl-oxamidsäureester und konz. wäßr. Äthylaminlösung beim Stehen in der Kälte (W., *A.* **214**, 266). — Flüssig. Kp: 257—259°. In jedem Verhältnis mit Wasser mischbar; wird aus der wäßr. Lösung durch K_2CO_3 oder KOH abgeschieden. — Liefert mit PCl_5 wenig 4- oder 5-Chlor-1-äthyl-2-methyl-glyoxalin $C_6H_9N_2Cl$ (Syst. No. 3466).

Oxalsäure-diäthylamid-nitril, N.N-Diäthyl-oxamidsäure-nitril, Cyanameisensäure-diäthylamid $C_6H_{10}ON_2 = (C_2H_5)_2N\cdot CO\cdot CN$. *B.* Aus N.N-Diäthyl-oxamid (s. o.) durch Destillation mit P_2O_5 (WALLACH, *A.* **214**, 264). — Schwach riechendes Öl. Kp: 219° bis 220°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leichter als Wasser und darin wenig löslich. — Gibt mit PCl_5 wenig 4- oder 5-Chlor-1-äthyl-2-methyl-glyoxalin $C_6H_9N_2Cl$ (Syst. No. 3466).

Oxalsäure-bis-diäthylamidoxim $C_{10}H_{22}O_2N_4 = (C_2H_5)_2N\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Bei längerem Stehen von Dibromfuroxan $\begin{array}{c}BrC\text{——}CBr\\ \| \quad\quad |{>}O\\ N\cdot O\cdot N\end{array}$ (Syst. No. 4621) mit Diäthylamin in absol. Äther neben Bis-Diäthylamino-furoxan (WIELAND, *B.* **42**, 4195). — Platten (aus Äther). F: 71°. Beginnt gegen 100° sich zu zersetzen. Leicht löslich außer in Wasser und Gasolin. Löslich in Säuren und Alkalien.

Oxalsäure-äthylimidchlorid-nitril, Cyanameisensäure-äthylimidchlorid $C_4H_5N_2Cl = C_2H_5\cdot N:CCl\cdot CN$. *B.* Durch Erwärmen von Äthylisocyanid mit Chlorcyan auf 70° (NEF, *A.* **287**, 304). — Stechend riechendes Öl. Kp: 126°.

Dithiooxalsäure-bis-äthyliminoäthyläther, Isotetraäthyldithiooxamid $C_{10}H_{20}N_2S_2 = C_2H_5\cdot N:C(S\cdot C_2H_5)\cdot C(S\cdot C_2H_5):N\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. N.N'-Diäthyl-dithiooxamid (s. o.) mit 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat und 2 Mol.-Gew. Äthyljodid (WALLACH, *A.* **262**, 364). — Öl. Destilliert im Vakuum bei 126—129°.

Malonsäure-bis-äthylamid, N.N'-Diäthyl-malonamid $C_7H_{14}O_2N_2 = (C_2H_5\cdot NH\cdot CO)_2CH_2$. *B.* Bei 8-tägigem Stehen von 2 g Äthoxycumalindicarbonsäureester (Syst. No. 2626) mit 30 ccm benzolischer 10%iger Äthylaminlösung (HAUSSMANN, *A.* **285**, 97). — Schuppen oder sechsseitige Tafeln. F: 149° (WALLACH, KAMENSKI, *B.* **14**, 170). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 995,1 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **55**, 265).

Bernsteinsäure-mono-äthylamid, N-Äthyl-succinamidsäure $C_6H_{11}O_3N = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Bariumsalz entsteht beim Erwärmen von N-Äthyl-succinimid (Syst. No. 3201) mit Barytwasser (MENSCHUTKIN, *A.* **182**, 92). — $Ba(C_6H_{10}O_3N)_2$. Undeutliche Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

Diäthylmalonsäure-mono-diäthylamid $C_{11}H_{21}O_3N = (C_2H_5)_2N\cdot CO\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem amorphen Anhydrid der Diäthylmalonsäure (Bd. II, S. 687) und Diäthylamin bei niedriger Temperatur (EINHORN, v. DIESBACH, *B.* **39**, 1223; EINHORN, *A.* **359**, 164). — Nadeln (aus Ligroin). Schmilzt bei 88—90° unter Bildung von CO_2 und Diäthylessigsäurediäthylamid (E.). Leicht löslich in Chloroform, Äther, Benzol, ziemlich schwer in Ligroin und Wasser (E.).

Fumarsäure-bis-äthylamid, N.N'-Diäthyl-fumaramid $C_8H_{14}O_2N_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5$. Sublimierbare Schuppen. F: 182—183° (WALLACH, KAMENSKI, *B.* **14**, 170).

Maleinsäure-mono-äthylamid, N-Äthyl-maleinamidsäure $C_6H_9O_3N = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus Maleinsäureanhydrid und Äthylamin (PIUTTI, GIUSTINIANI, *G.* **26** I, 436). Beim Erhitzen von Maleinsäureäthylimid (Syst. No. 3202) mit Kalilauge (P., *G.* **18**, 485). — Täfelchen (aus verdünntem Alkohol). F: 126° (P., G.). Unlöslich in Benzol, schwer löslich in Äther und kaltem Wasser, leicht in Alkohol und heißem Wasser (P., G.).

Isoaconitsäure-diäthylester-äthylamid $C_{12}H_{19}O_5N = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Verbindung $\begin{matrix} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C:CH\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ OC-O-C:N\cdot C_2H_5 \end{matrix}$ (Syst. No. 2622) mit 0,5%iger wäßr. Natronlauge (GUTHZEIT, EYSSEN, *J. pr.* [2] **80**, 51). — Hellbraunes zersetzliches Öl.

$\alpha.\gamma$-Dicarboxy-glutaconsäure-triäthylester-diäthylamid $C_{17}H_{27}O_7N = (C_2H_5)_2N\cdot CO\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):CH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Äthoxycumalindicarbonsäureester (Syst. No. 2626) und Diäthylamin, gelöst in Äther (HAUSSMANN, *A.* **285**, 101). — Gelbes Öl.

e) Äthylaminderivate der Kohlensäure.

Kohlensäure-methylester-äthylamid, N-Äthyl-carbamidsäure-methylester, N-Äthyl-urethylan $C_4H_9O_2N = C_2H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Chlorameisensäuremethylester und Äthylamin (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* **7**, 355). — Flüssig. $Kp_{769,8}$: 165°. D^{15}: 1,019.

Kohlensäure-äthylester-äthylamid, N-Äthyl-carbamidsäure-äthylester, N-Äthyl-urethan $C_5H_{11}O_2N = C_2H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Äthylisocyanat mit absolutem Alkohol auf 100° (WURTZ, *J.* **1854**, 565). Aus Äthylamin und Chlorameisensäureäthylester (SCHREINER, *J. pr.* [2] **21**, 125). Aus Propionylazid durch Kochen mit Alkohol (CURTIUS, HILLE, *J. pr.* [2] **64**, 409). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 174—175° (W.), 175—176° (SCHR.), 174—176° (C., H.); Kp_{14}: 74—75° (O. SCHMIDT, *B.* **36**, 2476; *Ph. Ch.* **58**, 516). D^{21}: 0,9862 (W.); D_4^{20}: 0,9813; n_α^{20}: 1,41938; n_D^{20}: 1,42192; n_γ^{20}: 1,43194 (SCHM.). — Zerfällt beim Kochen mit Kali in Alkohol, CO_2 und Äthylamin (W.).

Hexakis-[N-äthyl-carbamidsäure]-ester des Mannits $C_{24}H_{44}O_{12}N_6 = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot[CH\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5]_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Mannit und Äthylisocyanat bei 130° (MAQUENNE, GOODWIN, *C. r.* **138**, 636; *Bl.* [3] **31**, 434). — F: 270°.

Kohlensäure-chlorid-äthylamid, Chlorameisensäure-äthylamid, N-Äthyl-carbamidsäure-chlorid $C_3H_6ONCl = C_2H_5\cdot NH\cdot COCl$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in Äthylisocyanat oder beim Destillieren von salzsaurem N.N'-Diäthyl-harnstoff (HABICH, LIMPRICHT, *A.* **109**, 107). Durch Leiten von Phosgen über salzsaures Äthylamin bei 250° bis 270° (GATTERMANN, G. SCHMIDT, *A.* **244**, 36). — Stechend riechende Flüssigkeit, deren Dampf die Augen stark zu Tränen reizt (H., L.). Siedet unter Spaltung in HCl und $C_2H_5\cdot$

N:CO bei 92—93° (GAT., SCH.; vgl. GAL, *Bl.* [2] **6**, 435, 438). — Wird von Wasser heftig zersetzt in CO_2 und salzsaures Äthylamin (H., L.; GAL). Beim Destillieren über CaO entsteht Äthylisocyanat (GAT., SCH.). Mit Benzol (bezw. Toluol) und $AlCl_3$ entsteht das Äthylamid der Benzoesäure (bezw. p-Toluylsäure) (GAT., SCH.).

Kohlensäure-bromid-äthylamid, Bromameisensäure-äthylamid, N-Äthyl-carbamidsäure-bromid $C_3H_6ONBr = C_2H_5 \cdot NH \cdot COBr$. *B.* Aus Äthylisocyanat und Bromwasserstoff (GAL, *Bl.* [2] **6**, 437). — Flüssig. Kp: 118—122°. Verhält sich gegen Wasser analog dem Chlorid (s. o.).

Kohlensäure-amid-äthylamid, N-Äthyl-harnstoff $C_3H_8ON_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Äthylisocyanat und Ammoniak (WURTZ, *C. r.* **27**, 241; **32**, 414; *J.* **1847/1848**, 691; *A.* **80**, 346; *J. pr.* [1] **53**, 44; *A. ch.* [3] **42**, 43; *Répertoire de chimie pure* **4**, 201; LEUCKART, *J. pr.* [2] **21**, 9). Aus Äthylammoniumsulfat und Kaliumcyanat (L.). Aus festem Hydroxylamin, das mit etwas absol. Äther überschichtet ist und unverdünntem Äthylsenföl (S. 123) (KJELLIN, KUYLENSTJERNA, *A.* **298**, 119). Beim Erhitzen von N'-Oxy-N-äthyl-thioharnstoff (S. 118) in wäßr. oder alkoh. Lösung (KJ., KU.). — Kleine Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 92° (W., *Répertoire de chimie pure* **4**, 201; *J.* **1862**, 361; L.; HALLER, *A. ch.* [6] **9**, 278), 91° (KJ., KU.). D^{18}: 1,213 (L.). Ungemein löslich in Wasser, kaltem Alkohol, Chloroform und siedendem Benzol (L.); unlöslich in absol. Äther (L.) und in CS_2 (KJ., KU.). Mol. Verbrennungswärme bei konst. Vol.: 471,9 Cal., bei konst. Druck: 472,2 Cal. (MATIGNON, *A. ch.* [6] **28**, 79). — Entwickelt beim Erhitzen NH_3 und wenig Äthylamin und hinterläßt einen Rückstand, der hauptsächlich aus Cyanursäurediäthylester besteht (W., *Répertoire de chimie pure* **4**, 201; *J.* **1862**, 361). Zerfällt mit salpetriger Säure oder mit Natriumhypochlorit in Alkohol, Stickstoff, Wasser und CO_2 (L.). Beim Einleiten von Chlor in die gekühlte 20%ige wäßr. Lösung von Äthylharnstoff entsteht N.N'-Dichlor-N-äthyl-harnstoff (CHATTAWAY, WÜNSCH, *Soc.* **95**, 132). Beim Nitrieren entsteht N'-Nitro-N-äthyl-harnstoff (vgl. DEGNER, v. PECHMANN, *B.* **30**, 653). Beim Verdunsten der wäßr. Lösung von Äthylharnstoff mit $AgNO_3$ hinterbleibt Silbercyanat (L.). Äthylharnstoff zerfällt beim Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. KOH und absol. Alkohol in Kaliumcyanat und Äthylamin (HA.). Gibt mit Benzoin und Eisessig im zugeschmolzenen Rohr bei 160—170° 1-Äthyl-4.5-diphenyl-glyoxalon

$C_6H_5 \cdot \ddot{C} \cdot N(C_2H_5)$
$C_6H_5 \cdot C \cdot NH$ >CO neben etwas Diphenylglyoxalon (BILTZ, KOSEGARTEN, *A.* **368**, 228).

Gibt mit Benzil in Alkohol beim Kochen mit 30%iger wäßr. Kalilauge Äthyldiphenylhydantoin

$(C_6H_5)_2C \cdot NH$
$CO \cdot N(C_2H_5)$ >CO (B., KO., *A.* **368**, 231). — $Hg(C_3H_7ON_2)_2$. Kleine Nadeln, fast unlöslich in Alkohol und in kaltem Wasser (L.). — $C_3H_8ON_2 + HCl$ (L.). — $C_3H_8ON_2 + HNO_3$. Prismen. Schmilzt zwischen 55° und 60° (KJ., KU.), zersetzt sich bei höherer Temperatur (L.). Leicht löslich in Wasser (W., *C. r.* **32**, 414; *A.* **80**, 346; *J. pr.* [1] **53**, 44; *Répertoire de chimie pure* **4**, 201) und Alkohol (L.). — Oxalsaurer Äthylharnstoff. $2C_3H_8ON_2 + C_2H_2O_4$ (W., *Répertoire de chimie pure* **4**, 202). Tafeln. Schmilzt zwischen 55° und 60° (KJ., KU.). Leicht löslich in kaltem Alkohol und Wasser (L.).

Kohlensäure-methylamid-äthylamid, N-Methyl-N'-äthyl-harnstoff $C_4H_{10}ON_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus Methylamin und Äthylisocyanat (WURTZ, *C. r.* **32**, 417; *A.* **80**, 349; *J. pr.* [1] **53**, 48; *Répertoire de chimie pure* **4**, 203). — F: 52—53°. Kp: 266° bis 268°.

Über zwei Präparate, die angeblich zwei verschiedene N-Methyl-N'-äthyl-harnstoffe darstellten, vgl. SCHREINER, *J. pr.* [2] **22**, 359.

Kohlensäure-bis-äthylamid, N.N'-Diäthyl-harnstoff, symm. Diäthylharnstoff $C_5H_{12}ON_2 = CO(NH \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Äthylisocyanat durch Anlagerung von Äthylamin oder durch Zersetzung mit Wasser (WURTZ, *C. r.* **32**, 417; *A.* **80**, 348; *J. pr.* [1] **53**, 47; *Répertoire de chimie pure* **4**, 202). Triäthylbiuret zerfällt bei der Destillation in Diäthylharnstoff und Äthylisocyanat (HABICH, LIMPRICHT, *A.* **109**, 105). Durch Erhitzen von Diguajacyl-carbonat mit wäßr. Äthylamin-Lösung (CAZENEUVE, MOREAU, *C. r.* **124**, 1104). Aus Propionylazid durch siedenden 50%igen Alkohol (CURTIUS, HILLE, *J. pr.* [2] **64**, 410). — Anisotrope Tafeln (aus Ligroin) (C., HI.); Nadeln (aus Alkohol) (W.). F: 112,5° (WURTZ, *Répertoire de chimie pure* **4**, 202), 107,5—110° (ZOTTA, *A.* **179**, 102), 108° (C., HI.), 106° (HA., L.). Kp: 263° (korr.) (WURTZ, *Répertoire de chimie pure* **4**, 202), ca. 250° (HA., L.); Kp_{26}: ca. 150° (C., HI.). D: 1,0415 (SCHRÖDER, *B.* **13**, 1071). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (HA., L.). — Beim Einleiten von Chlor in die gekühlte gesättigte wäßr. Lösung entsteht N.N'-Dichlor-N.N'-diäthyl-harnstoff (CHATTAWAY, WÜNSCH, *Soc.* **95**, 133). Durch Einw. von nascenter salpetriger Säure entsteht N-Nitroso-N.N'-diäthyl-harnstoff (Z.). Symm. Diäthylharnstoff absorbiert Chlorwasserstoff unter Erwärmung und verwandelt sich in eine dickflüssige Masse, die bei der Destillation in salzsaures Äthylamin und salzsaures Äthylisocyanat zerfällt (HA., L.). Gibt mit Benzoin und Eisessig im geschlossenen Rohr bei 150°

bis 160° 1.3-Diäthyl-4.5-diphenyl-glyoxalon (BILTZ, KOSEGARTEN, *A.* **368**, 236). Gibt mit Benzil in Alkohol beim Kochen mit 30%iger wäßr. Kalilauge 4.5-Dioxy-1.3-diäthyl-4.5-diphenyl-glyoxalidon-(2) $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C(OH)\cdot N(C_2H_5) \\ C_6H_5\cdot C(OH)\cdot N(C_2H_5) \end{matrix}\!\!>\!CO$ (B., K.). — $C_5H_{12}ON_2 + HNO_3$. Sehr zerfließliche Prismen (WURTZ).

Bis-[ω-äthyl-ureido]-methan, Methylen-bis-[ω-äthyl-harnstoff] $C_7H_{16}O_2N_4 = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-Äthyl-harnstoff und Formaldehyd in salzsaurer Lösung (EINHORN, HAMBURGER, *A.* **361**, 134). — Nadeln (aus Alkohol). F: 204°. Löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Wasser, unlöslich in Äther, Benzol. — Pikrat s. Syst. No. 523.

Oxymethyl-methylen-bis-[ω-äthyl-harnstoff] $C_8H_{18}O_3N_4 = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N(CH_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylharnstoff und Formaldehyd-Lösung in Gegenwart von $Ba(OH)_2$ (EINHORN, HAMBURGER, *A.* **361**, 134). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 168—170° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol.

N-Äthyl-N'-acetyl-harnstoff $C_5H_{10}O_2N_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Äthylharnstoff und Acetylchlorid (LEUCKART, *J. pr.* [2] **21**, 31). Aus 1 Mol.-Gew. Äthylmethyluracil $\begin{matrix} CO\cdot CH:C\cdot CH_3 \\ C_2H_5\cdot N\cdot CO\cdot NH \end{matrix}$ durch Oxydation mit 2 Mol.-Gew. $KMnO_4$ in Wasser, neben Äthyloxalursäure (s. u.) (HOEBEL, *A.* **353**, 259). — Dicke Säulen (aus Äther). F: 120° (L.), 123° (H.). Sublimierbar (L.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther (L.).

N-Äthyl-N'-propionyl-harnstoff $C_6H_{12}O_2N_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch gelindes Erwärmen eines Gemenges von 2 Mol.-Gew. Propionamid und 1 Mol.-Gew. Brom mit Natronlauge (A. W. HOFMANN, *B.* **15**, 754). — Nadeln. F: 100°. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Zersetzt sich beim Kochen mit HNO_3 in Propionsäure und Äthylharnstoff.

N-[Äthylcarbaminyl]-oxamidsäure, Oxalsäure-mono-[ω-äthyl-ureid], ω-Äthyl-oxalursäure $C_5H_8O_4N_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. Fußnote auf S. 67. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. α- sowie β-Äthyl-methyluracil $\begin{matrix} CO\cdot CH:C\cdot CH_3 \\ NH\cdot CO\cdot N\cdot C_2H_5 \end{matrix}$ und $\begin{matrix} CO\cdot CH:C\cdot CH_3 \\ C_2H_5\cdot N\cdot CO\cdot NH \end{matrix}$ durch Oxydation mit 2 Mol.-Gew. $KMnO_4$ (in Wasser) (HOEBEL, *A.* **353**, 259, 260). — Blättchen. Zersetzt sich bei 167—169°.

Äthylsuccinursäure $C_7H_{12}O_4N_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $H_2N\cdot CO\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ s. S. 122.

N-Äthyl-N'-carbaminyl-harnstoff, Allophansäure-äthylamid, ω-Äthyl-allophansäureamid, ω-Äthyl-biuret $C_4H_9O_2N_3 = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus N'-Acetoxy-N-äthyl-oxamid (S. 112) beim Erwärmen mit verd. wäßr. Ammoniak (PICKARD, ALLEN, BOWDLER, CARTER, *Soc.* **81**, 1572). — Nadeln (aus Wasser). F: 153°; zersetzt sich heftig bei wenig höherer Temperatur.

N-Äthyl-N'-cyan-harnstoff, ω-Äthyl-allophansäurenitril, [Äthylcarbaminyl]-cyanamid $C_4H_7ON_3 = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CN$. *B.* Die Natriumverbindung entsteht beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Natriumcyanamid mit Äthylisocyanat; aus ihrer wäßr. Lösung fällt man das [Äthylcarbaminyl]-cyanamid durch Säuren (WUNDERLICH, *B.* **19**, 449). — Krystallinisch. — Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser oder in Gegenwart von Säuren unter Abspaltung von Cyanamid. — Natriumverbindung. Wenig löslich in Alkohol. — $Cu(C_4H_6ON_3)_2 + 5H_2O$. Smaragdgrüne Prismen (HECHT, *B.* **25**, 820). Verliert das Krystallwasser im Exsiccator. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser. — $AgC_4H_6ON_3$ (W.).

N-Äthyl-N'-thiocarbaminyl-harnstoff, Thioallophansäure-äthylamid, ω-Äthyl-thiobiuret $C_4H_9ON_3S = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Wie bei ω-Methyl-thiobiuret (s. S. 67) (HECHT, *B.* **25**, 751). — Prismen. F: 184° (Zers.). Ziemlich löslich in kaltem Wasser, in Alkohol und Eisessig; sehr schwer in Äther, Chloroform und Benzol; unlöslich in CS_2 und Ligroin. Schmeckt intensiv bitter.

Äthylcyanamid $C_3H_6N_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot CN$ bezw. $C_2H_5\cdot N:C:NH$. *B.* Durch Einw. von Chlorcyan auf Äthylamin (CAHOURS, CLOËZ, *A.* **90**, 95). Durch Einw. von Bleioxyd oder Quecksilberoxyd auf Äthylthioharnstoff (A. W. HOFMANN, *B.* **3**, 265). — *Darst.* Aus Äthylamin, Kaliumcyanid und Brom in Essigester und wenig Wasser bei 5° (MC KEE, *Am.* **36**, 211). — Sirup. Neutral (H.). Polymerisiert sich beim wiederholten Eindampfen der wäßr. Lösung zu dem alkalisch reagierenden Triäthylmelamin (H.).

N.N'-Diäthyl-guanidin $C_5H_{13}N_3 = (C_2H_5\cdot NH)_2C:NH$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von S-Methyl-N.N'-diäthyl-isothioharnstoff mit Ammoniak auf 100°; man verjagt das gleichzeitig gebildete Mercaptan durch Erhitzen im Wasserbade (NOAH, *B.* **23**, 2196). — Hellgelbes

Öl. Löslich in Alkohol und Äther. — Zieht begierig CO_2 an. — $2\,C_5H_{13}N_3 + 2\,HCl + PtCl_4$. Monoklin-prismatische (Haushofer, *Z. Kr.* **7**, 283; *J.* **1882**, 365; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 575) Krystalle. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

ω-Äthyl-biguanid $C_4H_{11}N_5 = C_2H_5\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei 8-stündigem Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Dicyandiamid (Bd. III, S. 91) mit salzsaurem Äthylamin im geschlossenen Rohr auf 100° (Smolka, Friedreich, *M.* **9**, 229). Das Kupfersulfatsalz entsteht aus Dicyandiamid, $CuSO_4$ und Äthylamin in Wasser beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100°; man zerlegt es mit der berechneten Menge Barytwasser und dampft das Filtrat im Vakuum ein (Emich, *M.* **4**, 396). — Äußerst zerfließliche, krystallinische Masse. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (E.). — Entwickelt beim Erhitzen NH_3 und Äthylamin (E.). — Äthylbiguanidkupfer $Cu(C_4H_{10}N_5)_2$. Granat- bis karminrote Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. Die Lösung reagiert stark alkalisch und gibt mit K_2SO_4 einen Niederschlag der Kupfersulfatverbindung (E.). — Äthylbiguanidnickel $Ni(C_4H_{10}N_5)_2$ (bei 105°). Hellorange feinkörnige Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser (E.). — $C_4H_{11}N_5 + HCl$. Sechsseitige Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (E.). — $C_4H_{11}N_5 + 2HCl$. Gleicht dem Monohydrochlorid (E.). — $2C_4H_{11}N_5 + H_2SO_4 + 1^1/_2H_2O$. Kleine rhombische (Pallos, *M.* **4**, 402) Krystalle. Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 180°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (E.). — $C_4H_{11}N_5 + H_2SO_4 + 1^1/_2H_2O$. Glasglänzende Krystalle. 100 Tle. kalten Wassers lösen 4,0 Tle. des krystallisierten Salzes (E.). — $2C_4H_{11}N_5 + CuSO_4$. *Darst.* Man löst erst 7 Tle. krystallisierten Kupfervitriol und dann 5 Tle. Dicyandiamid in 40 Tln. wäßr. 20%igem Äthylamin und erhitzt die Lösung im geschlossenen Rohr einige Stunden lang auf 100° (Emich). Krystallisiert aus heißen Lösungen beim Erkalten in wasserfreien, karminroten, starkglänzenden Krystallkörnern und aus kalten Lösungen mit $1H_2O$ in rosenroten mikroskopischen Nadeln. 1 Tl. löst sich in 4670 Tln. kaltem Wasser. — $2C_4H_{11}N_5 + NiSO_4$ (bei 115°). Gelber körniger Niederschlag (E.). — Pikrate s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

Kohlensäure-äthylamid-hydroxylamid, N′-Oxy-N-äthyl-harnstoff $C_3H_8O_2N_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot OH$. *B.* Aus Äthylisocyanat und Hydroxylamin bei gewöhnlicher Temperatur (Francesconi, Parrozzani, *G.* **31** II, 344). — F: 129° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol.

Kohlensäure-äthylamid-nitramid, N′-Nitro-N-äthyl-harnstoff $C_3H_7O_3N_3 = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot NO_2$. *B.* Man trägt unterhalb −5° in die unter Kühlung und Umrühren bereitete Lösung von 5 g N-Äthyl-harnstoff in 50 ccm reiner konz. Schwefelsäure 5 g Äthylnitrat ein; man läßt $^3/_4$ Stunden lang unterhalb −5° stehen, gießt auf Eis und extrahiert 3mal mit Äther (Thiele, Lachman, *A.* **288**, 285). Zur Reinigung wird das Ammoniumsalz dargestellt. — Lange hygroskopische Nadeln (aus Äther). F: ca. 130—131° (T., L.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Äther (T., L.). — Liefert mit Kali Äthylamin (T., L.). Wird von Diazomethan in Äthylisocyanat und Methyl- bezw. Dimethyl-nitramin zerlegt (Degner, v. Pechmann, *B.* **30**, 653). — $AgC_3H_6O_3N_3$. Blätter. Leicht löslich in Wasser (T., L.).

Thiokohlensäure-mono-äthylamid, N-Äthyl-thiocarbamidsäure $C_3H_7ONS = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot SH$ bezw. $C_2H_5\cdot NH\cdot CS\cdot OH$ bezw. $C_2H_5\cdot N:C(OH)(SH)$. *B.* Das Äthylaminsalz entsteht beim Einleiten von COS in eine äther. Lösung von Äthylamin (Anschütz, *A.* **359**, 205). — $Hg(C_3H_6ONS)_2$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Äthylaminsalz in Wasser und 1 Mol.-Gew. $HgCl_2$ in Aceton. Weißer Niederschlag. Löslich in Alkohol und Äther. Gibt beim Erhitzen auf 156—160° N.N′-Diäthyl-harnstoff. — $Hg(C_3H_6ONS)_2 + HgCl_2$ oder $ClHg\cdot C_3H_6ONS$. *B.* Aus dem Äthylaminsalz in Wasser und der äquimolekularen Menge $HgCl_2$ in Aceton. Weißer Niederschlag. Gibt beim Erhitzen Äthylisocyanat. — Äthylaminsalz $C_3H_7ONS + C_2H_7N$. Nadeln. F: 88—89°. Sehr hygroskopisch. Zersetzt sich bei der Einw. von Wasser unter Bildung von H_2S.

Thiokohlensäure-O-äthylester-äthylamid, N-Äthyl-thiocarbamidsäure-O-äthylester $C_5H_{11}ONS = C_2H_5\cdot NH\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylsenföl und absol. Alkohol bei 110° (A. W. Hofmann, *B.* **2**, 117). — Lauchartig riechendes Öl. Kp: 204—208°. — Zerfällt beim Behandeln mit Alkalien oder verdünnten Säuren in Alkohol, CO_2, H_2S und Äthylamin. Mit konz. Schwefelsäure entsteht Kohlenoxysulfid.

Thiokohlensäure-S-äthylester-äthylamid, N-Äthyl-thiocarbamidsäure-S-äthylester $C_5H_{11}ONS = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylmercaptan und Äthylisocyanat bei 120° (A. W. H., *B.* **2**, 118). — Öl. Kp: 204—208°. Schwerer als Wasser. — Zerfällt beim Behandeln mit Alkalien oder Säuren in Mercaptan, CO_2 und Äthylamin.

Thiokohlensäure-amid-äthylamid, N-Äthyl-thioharnstoff $C_3H_8N_2S = C_2H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus Äthylsenföl und Ammoniak (A. W. H., *B.* **1**, 27). Beim Erhitzen von Äthylammoniumrhodanid auf 130—150° (Salkowski, *B.* **26**, 2500). — Nadeln. F: 113°

(A. W. H., *B.* **18**, 2788). Äußerst löslich in Wasser und Alkohol, in warmem Benzol etwas leichter löslich als in kaltem (A. W. H., *B.* **18**, 2788). — Wird in absol.-alkoh. Lösung durch HgO leicht entschwefelt: es bilden sich Isotriäthylmelamin (Syst. No. 3889) und HgS (A. W. H., *B.* **18**, 2788). Salpetrige Säure erzeugt Äthylsenföl (DIXON, *Soc.* **61**, 525). — $4C_3H_8N_2S + PtCl_2$. Krystallkörner. Schwer löslich in kaltem Wasser (KURNAKOW, Ж. **25**, 582; *J. pr.* [2] **50**, 499).

Thiokohlensäure-methylamid-äthylamid, N-Methyl-N'-äthyl-thioharnstoff $C_4H_{10}N_2S = C_2H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_3$. Krystallinisch. F: 54° (A. W. HOFMANN, *B.* **1**, 27).

Thiokohlensäure-dimethylamid-äthylamid, N.N-Dimethyl-N'-äthyl-thioharnstoff $C_5H_{12}N_2S = C_2H_5\cdot NH\cdot CS\cdot N(CH_3)_2$. Nadeln. F: 37—37,5° (BILLETER, *B.* **26**, 1686).

Thiokohlensäure-bis-äthylamid, N.N'-Diäthyl-thioharnstoff $C_5H_{12}N_2S = (C_2H_5\cdot NH)_2CS$. *B.* Aus Äthylsenföl und Äthylamin (A. W. HOFMANN, *B.* **1**, 27). Beim Erhitzen des äthyl-dithiocarbamidsauren Äthylamins mit Alkohol im geschlossenen Rohr auf 110° bis 120° (A. W. H., *B.* **1**, 26). Bei der Einw. von H_2S auf Äthylsenföl (PONZIO, *G.* **26** I, 326; ANSCHÜTZ, *A.* **371**, 216). — Krystalle. F: 77° (A. W. H., *B.* **1**, 26). Löslich in Alkohol und Wasser (A. W. H., *B.* **1**, 26). — Zerfällt bei der Destillation mit Phosphorpentoxyd in Äthylamin und Äthylsenföl (A. W. H., *B.* **1**, 26). Jod wirkt auf eine heiße alkoholische Lösung von N.N'-Diäthyl-thioharnstoff ein und scheidet Schwefel ab, erzeugt aber kein Äthylsenföl (RUDNEW, Ж. **10**, 191). Geht beim Behandeln mit HgO in N.N'-Diäthyl-harnstoff über; erfolgt die Einw. von HgO in Gegenwart von Äthylamin, so entsteht N.N'.N''-Triäthylguanidin (A. W. H., *B.* **2**, 601). Äthylendibromid erzeugt bei 100° das Dihydrobromid der Verbindung $C_{12}H_{26}N_4S_2$ (S. 125) und bei höherer Temperatur N.N'-Diäthyl-äthylenpseudothioharnstoff $\begin{matrix}CH_2\text{———}S\\ CH_2\cdot N(C_2H_5)\end{matrix}\!\!>C:N\cdot C_2H_5$ (NOAH, *B.* **23**, 2198). Trimethylenbromid erzeugt die Verbindung $C_{13}H_{28}N_4S_2$ (S. 125) (N.). — $4C_5H_{12}N_2S + PtCl_2$. Gelbe Täfelchen (KURNAKOW, Ж. **25**, 582; *J. pr.* [2] **50**, 499).

N-Äthyl-N'-carbomethoxy-thioharnstoff, N-Äthyl-thioallophansäure-methylester $C_5H_{10}O_2N_2S = C_2H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Carbomethoxythiocarbimid (Bd. III, S. 174) und Äthylamin (DORAN, *Soc.* **79**, 910). — Nadeln. F: 86°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Wasser.

N-Äthyl-N'-carbäthoxy-thioharnstoff, N-Äthyl-thioallophansäure-äthylester $C_6H_{12}O_2N_2S = C_2H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Carbäthoxythiocarbimid und Äthylamin (D., *Soc.* **69**, 330). — F: 79—80°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Äther.

N-Äthyl-N'-cyan-thioharnstoff $C_4H_7N_3S = C_2H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CN$. *B.* Die Natriumverbindung entsteht durch Zusatz von Äthylsenföl zu einer alkoh. Lösung von Natriumcyanamid; sie liefert mit Säuren in wäßr. Lösung den freien N-Äthyl-N'-cyan-thioharnstoff (WUNDERLICH, *B.* **19**, 449). — Krystalle. Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser oder in Gegenwart freier Säure in Cyanamid und Äthylsenföl. — $NaC_4H_6N_3S$. Krystalle.

Dithioallophansäure-äthylamid, ω-Äthyl-dithiobiuret $C_4H_9N_3S_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Man gibt zu einer alkoh. Lösung von Natriumcyanamid Äthylsenföl, löst den Rückstand der alkoh. Lösung in Wasser, gibt NH_4Cl hinzu und behandelt die siedende wäßr. Lösung mit NH_3 und H_2S (HECHT, *B.* **25**, 753). — Glasglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 175° (Zers.).

S-Methyl-N-äthyl-N'-cyan-isothioharnstoff $C_5H_9N_3S = C_2H_5\cdot NH\cdot C(S\cdot CH_3):N\cdot CN$. Zur Konstitution vgl. WHEELER, JAMIESON, *Am. Soc.* **25**, 719. — *B.* Aus der Natriumverbindung des N-Äthyl-N'-cyan-thioharnstoffs und Methyljodid in Alkohol (WUNDERLICH, *B.* **19**, 451). — Krystalle. F: 162°. Leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol.

N.S-Diäthyl-N'-cyan-isothioharnstoff $C_6H_{11}N_3S = C_2H_5\cdot NH\cdot C(S\cdot C_2H_5):N\cdot CN$. Zur Konstitution vgl. WHEELER, JAMIESON, *Am. Soc.* **25**, 719. — *B.* Aus der Natriumverbindung des N-Äthyl-N'-cyan-thioharnstoffs und Äthyljodid in alkoh. Lösung (HECHT, *B.* **23**, 1660). — Blättchen (aus Alkohol). F: 98,2°.

N-Äthyl-S-propyl-N'-cyan-isothioharnstoff $C_7H_{13}N_3S = C_2H_5\cdot NH\cdot C(S\cdot C_3H_7):N\cdot CN$. Zur Konstitution vgl. WH., J., *Am. Soc.* **25**, 719. — *B.* Analog den beiden voranstehenden Verbindungen (HECHT, *B.* **23**, 1660). — Feine Nadeln oder Blättchen. F: 74,7°.

N-Äthyl-S-allyl-N'-cyan-isothioharnstoff $C_7H_{11}N_3S = C_2H_5\cdot NH\cdot C(S\cdot C_3H_5):N\cdot CN$. Zur Konstitution vgl. WHEELER, JAMIESON, *Am. Soc.* **25**, 719. — *B.* Aus der Natriumverbindung des N-Äthyl-N'-cyan-thioharnstoffs und Allyljodid (HECHT, *B.* **23**, 1661). — Perlmutterglänzende Blättchen. F: 81,2°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroin, leicht in Alkohol, Äther, CS_2 und Benzol, sehr leicht in Eisessig, Chloroform und Aceton.

Thiokohlensäure-äthylamid-hydroxylamid, N'-Oxy-N-äthyl-thioharnstoff $C_3H_8ON_2S = C_2H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot OH$. *B.* Aus festem Hydroxylamin und Äthylsenföl in

ätherischer Lösung (KJELLIN, KUYLENSTJERNA, *A.* **298**, 119). — Farblose Nadeln. F: 109° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther und Benzol. — Verpufft beim Berühren mit einem heißen Glasstab. Scheidet in wäßr. oder alkoh. Lösung schon binnen einer Minute Schwefel ab.

Thiokohlensäure-äthylamid-hydrazid, N-Äthyl-thiocarbamidsäure-hydrazid, 4-Äthyl-thiosemicarbazid $C_3H_9N_3S = C_2H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Beim Eintragen von etwas weniger als 1 Mol.-Gew. Äthylsenföl in die alkoholische Lösung von 1 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat unter Kühlung (FREUND, SCHWARZ, *B.* **29**, 2486). — Krystalle (aus Alkohol). F: 84° (F., SCH., *B.* **29**, 2486). — Salpetrige Säure erzeugt Äthylaminotriazsulfol $C_2H_5\cdot NH\cdot \overline{C:N\cdot N:N\cdot S}$ (F., SCH., *B.* **29**, 2499). Mit Ameisensäure entsteht 4-Äthyl-1-formyl-thiosemicarbazid (s. u.) (F., SCH., *B.* **29**, 2486).

4-Äthyl-1-formyl-thiosemicarbazid $C_4H_9ON_3S = C_2H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot NH\cdot CHO$. *B.* Beim Aufkochen von 4-Äthyl-thiosemicarbazid mit wenig überschüssiger krystallisierter Ameisensäure (FREUND, SCHWARZ, *B.* **29**, 2486). — Blättchen (aus Alkohol). F: 163—164°. Unlöslich in Äther.

N.N'-Bis-[äthylthiocarbaminyl]-hydrazin, Hydrazin-N.N'-bis-[thiocarbonsäure-äthylamid] $C_6H_{14}N_4S_2 = [C_2H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH-]_2$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 2 Mol.-Gew. Äthylsenföl, gelöst in 4 Tln. Alkohol, mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat in Wasser (FREUND, IMGART, *B.* **28**, 951). — Blättchen (aus Fuselöl). Zersetzt sich bei 270°. Unlöslich in Wasser, etwas löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig. — Beim Erhitzen mit Salzsäure entstehen 3.5-Dithio-4-äthyl-urazol $C_2H_5\cdot N<\begin{matrix}CS\cdot NH\\ CS\cdot NH\end{matrix}$ (Syst. No. 3888) und salzsaures 3-Thio-4-äthyl-urazol-äthylimid $C_2H_5\cdot N<\begin{matrix}CS - - - NH\\ C(:N\cdot C_2H_5)\cdot NH\end{matrix}$ (Syst. No. 3888).

Dithiokohlensäure-äthylamid, N-Äthyl-dithiocarbamidsäure $C_3H_7NS_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot CS_2H$. *B.* Das Äthylaminsalz entsteht aus Äthylamin und Schwefelkohlenstoff (A. W. HOFMANN, *B.* **1**, 25). — *Darst.* Man versetzt eine im Kältegemisch (aus Eis und Kochsalz) befindliche Lösung von Äthylamin in absol. Äther allmählich mit wenig überschüssigem Schwefelkohlenstoff (RUDNEW, Ж. **10**, 189). Die freie Säure wird aus dem Äthylaminsalz durch wenig Salzsäure als ein bald krystallinisch erstarrendes Öl gefällt (A. W. H., *B.* **1**, 26). — Durch überschüssige Salzsäure wird sie in CS_2 und Äthylamin zersetzt (A. W. H., *B.* **1**, 26). — Silbersalz. Weißer Niederschlag, der beim Kochen mit Wasser in Silbersulfid und Äthylsenföl zerfällt (A. W. H., *B.* **1**, 170). — $Hg(C_3H_6NS_2)_2$. Gelbliche Nadeln. Gibt beim Erhitzen auf 150—160° Äthylsenföl neben CS_2 und N.N'-Diäthyl-thioharnstoff (ANSCHÜTZ, *A.* **359**, 203). — Äthylaminsalz. $C_3H_7NS_2+C_2H_7N$. Sechsseitige Tafeln (aus Alkohol). F: 103° (A. W. H., *B.* **1**, 25). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (A. W. H., *B.* **1**, 25), ziemlich schwer in Äther (R.). Zerfällt beim Erwärmen in H_2S und N.N'-Diäthyl-thioharnstoff (A. W. H., *B.* **1**, 26). Jod wirkt auf eine alkoh. Lösung des Salzes unter Bildung von N.N'-Diäthyl-thiuramdisulfid (s. u.) (v. BRAUN, *B.* **35**, 821).

Bis-[äthylthiocarbaminyl]-disulfid, N.N'-Diäthyl-thiuramdisulfid $C_6H_{12}N_2S_4 = [C_2H_5\cdot NH\cdot CS\cdot S-]_2$. *B.* Aus N-äthyl-dithiocarbamidsaurem Äthylamin durch Bromwasser in wäßr. (FREUND, BACHRACH, *A.* **285**, 191) oder Jod in alkoh. (v. BRAUN, *B.* **35**, 819, 821) Lösung. — Nadeln und Schuppen (aus Chloroform + Ligroin). F: 78—79° (F., BA.), 75° (v. BR.). Löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform und Benzol; unlöslich in Ligroin (F., BA.). Unlöslich in Säuren und Alkalien (F., BA.). — Zerfällt beim Erwärmen mit Alkohol oder Eisessig in H_2S und Äthylsenföl (s. dazu v. BRAUN, *B.* **35**, 822). Mit Brom + Chloroform entsteht das Bromadditionsprodukt der Verbindung $C_2H_5\cdot N<\begin{matrix}CS - - - S\\ C(:N\cdot C_2H_5)\cdot S\end{matrix}$ (Syst. No. 4445) (F., BA.).

Kohlensäure-mono-diäthylamid, N.N-Diäthyl-carbamidsäure $C_5H_{11}O_2N = (C_2H_5)_2N\cdot CO_2H$. Diäthylaminsalz. $C_5H_{11}O_2N+C_4H_{11}N$. *B.* Durch Einw. von Kohlendioxyd auf Diäthylamin im Kohlensäure-Äther-Gemisch (PETERS, *B.* **40**, 1478, 1482). — Prismen. Zersetzt sich zwischen —25° und —15°.

Kohlensäure-äthylester-diäthylamid, N.N-Diäthyl-carbamidsäure-äthylester, N.N-Diäthyl-urethan $C_7H_{15}O_2N = (C_2H_5)_2N\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Diäthylamin und Chlorameisensäureäthylester (v. BRAUN, *B.* **36**, 2287). Aus Chlorameisensäure-diäthylamid und Alkohol (LUMIÈRE, PERRIN, *Bl.* [3] **31**, 690). — Farbloses Öl. Kp: 169—172° (L., P.), 167° (v. B.); Kp_{14}: 62—63° (O. SCHMIDT, *B.* **36**, 2477; *Ph. Ch.* **58**, 517, 524). D_4^{20}: 0,9276; n_α^{20}: 1,41836; n_D^{20}: 1,42057; n_γ^{20}: 1,43053 (O. SCH.).

N.N-Diäthyl-carbamidsäure-[symm.-dichlor-isopropyl]-ester $C_8H_{15}O_2NCl_2$ = $(C_2H_5)_2N\cdot CO_2\cdot CH(CH_2Cl)_2$. *B.* Aus Chlorameisensäure-diäthylamid und α-Dichlorhydrin (LUMIÈRE, PERRIN, *Bl.* [3] **31**, 690). — Flüssig. Kp: 259—261°. Unlöslich in Wasser.

N.N-Diäthyl-carbamidsäure-diäthylcarbinester $C_{10}H_{21}O_2N$ = $(C_2H_5)_2N\cdot CO_2\cdot CH(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Chlorameisensäure-diäthylamid und Diäthylcarbinol (LUMIÈRE, PERRIN, *Bl.* [3] **31**, 690). — Flüssig. Kp: 206—208°. Unlöslich in Wasser.

N.N-Diäthyl-carbamidsäureester des Glycerin-α.α'-diäthyläthers, Glycerin-α.α'-diäthylin-β-diäthylcarbamat $C_{12}H_{25}O_4N$ = $(C_2H_5)_2N\cdot CO_2\cdot CH(CH_2\cdot O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Chlorameisensäure-diäthylamid und Glycerin-α.α'-diäthyläther (LUMIÈRE, PERRIN, *Bl.* [3] **31**, 691). — Flüssig. Kp: 260—262°. Unlöslich in Wasser.

Kohlensäure-chlorid-diäthylamid, N.N-Diäthyl-carbamidsäure-chlorid, Chlorameisensäure-diäthylamid $C_5H_{10}ONCl$ = $(C_2H_5)_2N\cdot COCl$. *B.* Aus salzsaurem Diäthylamin und Phosgen bei höherer Temperatur (HANTZSCH, SAUER, *A.* **299**, 90). Aus Diäthylamin in Benzollösung durch Phosgen in Toluollösung (LUMIÈRE, PERRIN, *Bl.* [3] **31**, 689). Bei der Destillation von Diäthyloxamidsäure mit PCl_5 (WALLACH, *A.* **214**, 274). — Flüssig. Kp: 186° (H., S.), 187—190° (L., P.), 190—195° (W.). — Wird von Wasser in CO_2 und salzsaures Diäthylamin zerlegt (W.). Beim Erwärmen mit Alkohol entsteht N.N-Diäthylurethan (L., P.). Analog verläuft die Reaktion mit Phenolen (L., P.). Mit Diäthylamin entsteht N.N.N'.N'-Tetraäthyl-harnstoff (W.).

Kohlensäure-amid-diäthylamid, N.N-Diäthyl-harnstoff, asymm. Diäthylharnstoff $C_5H_{12}ON_2$ = $(C_2H_5)_2N\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Diäthylaminsalz und Kaliumcyanat (VOLHARD, *A.* **119**, 360). — Nadeln (aus Äther). F: 70° (FRANCHIMONT, *R.* **2**, 122), 74° (V. D. ZANDE, *R.* **8**, 226). Zerfließlich (V. D. Z.). Außerordentlich leicht löslich in Wasser (V. D. Z.; DARAPSKY, *J. pr.* [2] **76**, 464); sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol, Ligroin (V. D. Z.). 100 Tle. Äther lösen bei 22° 2,61 Tle. und bei 26° 3,52 Tle. (V. D. Z.). — Zerfällt beim Erhitzen mit der äquimolekularen Menge absol.-alkoh. Kalilauge in Diäthylamin und Kaliumcyanat (HALLER, *A. ch.* [6] **9**, 280). — Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht Cyanursäure (V. D. Z., *R.* **8**, 235). — Schmeckt sehr süß (F.; D.). — Oxalat $2C_5H_{12}ON_2 + C_2H_2O_4$. Zersetzt sich bei 122° (V. D. Z.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

Kohlensäure-äthylamid-diäthylamid, N.N.N'-Triäthyl-harnstoff $C_7H_{16}ON_2$ = $(C_2H_5)_2N\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylisocyanat und Diäthylamin (WURTZ, *Répertoire de chimie pure* **4**, 203; A. W. HOFMANN, *J.* **1862**, 334). Aus 7,7 g N.N-Diäthyl-carbamidsäurechlorid in 30 ccm Äther und 5,2 g Äthylamin in 30 ccm Äther unter Kühlung (EINHORN, HAMBURGER, *A.* **361**, 138). — Prismen (aus Petroläther). F: 63° (A. W. Ho.), 65° (E., HA.). Kp: 223° (korr.) (A. W. Ho.), ca. 235° (W.).

Kohlensäure-bis-diäthylamid, N.N.N'.N'-Tetraäthyl-harnstoff $C_9H_{20}ON_2$ = $[(C_2H_5)_2N]_2CO$. *B.* Beim Einleiten von $COCl_2$ in eine Lösung von Diäthylamin in Ligroin (MICHLER, *B.* **8**, 1664). Aus N.N-Diäthyl-carbamidsäurechlorid und Diäthylamin (WALLACH, *A.* **214**, 275). — Flüssig. Riecht pfefferminzartig (W.). Kp: 205° (M.), 210—215° (W.). Unlöslich in Wasser (W.). Löslich in Säuren und daraus durch Alkalien fällbar (M.).

Äthyliden-bis-[N.N-diäthyl-harnstoff] $C_{12}H_{26}O_2N_4$ = $[(C_2H_5)_2N\cdot CO\cdot NH]_2CH\cdot CH_3$. *B.* Bei 1-tägigem Stehen von N.N-Diäthyl-harnstoff mit Acetaldehyd in Äther (V. D. ZANDE, *R.* **8**, 237). — Nadeln (aus Äther + Alkohol). F: 144°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, viel weniger in Äther.

N.N-Diäthyl-N'-[β.β.β-trichlor-α-oxy-äthyl]-harnstoff, Chloral-N.N-diäthylharnstoff $C_7H_{13}O_2N_2Cl_3$ = $(C_2H_5)_2N.CO\cdot NH\cdot CH(OH)\cdot CCl_3$. Große Krystalle (aus Äther). F: 142° (V. D. ZANDE, *R.* **8**, 240).

Önanthyliden-bis-[N.N-diäthyl-harnstoff] $C_{17}H_{36}O_2N_4$ = $[(C_2H_5)_2N\cdot CO\cdot NH]_2CH\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Aus Önanthol und N.N-Diäthyl-harnstoff in Äther (V. D. ZANDE, *R.* **8**, 242). — Nadeln (aus Ligroin). F: 95°. Sehr leicht löslich in allen üblichen Lösungsmitteln.

Diäthylmalonsäure-bis-[N.N-diäthyl-ureid] $C_{17}H_{32}O_4N_4$ = $[(C_2H_5)_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO]_2C(C_2H_5)_2$. *B.* Aus N.N-Diäthyl-harnstoff und Diäthylmalonylchlorid beim Erhitzen auf 100° und schließlich auf 120—130° (EINHORN, *A.* **359**, 182; D. R. P. 193446; *C.* **1908** I, 1000). — Weiße Nadeln (aus wenig 70%igem Alkohol). F: 125°. Leicht löslich in Äther, siedendem Alkohol, unlöslich in Wasser; löslich in Natronlauge. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure Diäthylbarbitursäure.

Kohlensäure-iminomethyläther-diäthylamid, N.N-Diäthyl-carbamidsäure-iminomethyläther, O-Methyl-N.N-diäthyl-isoharnstoff $C_6H_{14}ON_2$ = $(C_2H_5)_2N\cdot C(:NH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Diäthylcyanamid und einer methylalkoh. Lösung von Natriummethylat (MC KEE, *Am.* **36**, 210). — Kp_{745}: 171—172°. Ist mit Wasser-, Benzol- und Ätherdämpfen flüchtig.

Kohlensäure-diäthylamid-nitril, N.N-Diäthyl-carbamidsäure-nitril, Diäthylcyanamid $C_5H_{10}N_2 = (C_2H_5)_2N\cdot CN$. *B.* Äthylcyanamid zerfällt beim Destillieren in Diäthylcyanamid und eine Verbindung $C_4H_8N_4$ [fest, Kp: oberhalb 300°] (CAHOURS, CLOËZ, *A.* **90**, 96). Diäthylcyanamid entsteht auch aus Cyanamidsilber und C_2H_5I (FILETI, SCHIFF, *B.* **10**, 428). Aus Bromcyan und Diäthylamin in Äther (WALLACH, *B.* **32**, 1873). Aus Diäthylamin und KCN in Wasser + Essigester mittels Broms in Essigester bei ca. 5° (MC KEE, *Am.* **36**, 210). Neben anderen Produkten aus Diäthylaminoacetonitril oder Diäthylaminoessigester und Bromcyan (v. BRAUN, *B.* **40**, 3938, 3939). — Süßlich riechende Flüssigkeit. Kp: 190° (CA., CL.), 186° (F., SCH.); Kp_{748}: 188—189° (MC KEE); Kp_{10}: 68° (W.; v. B.). — Zerfällt beim Behandeln mit Salzsäure in CO_2, NH_3 und Diäthylamin (CA., CL.). Wird durch Bromwasserstoffsäure zu Diäthylamin verseift (v. B.).

N.N-Diäthyl-guanidin $C_5H_{13}N_3 = (C_2H_5)_2N\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. Monoklin-prismatische (HAUSHOFER, *Z. Kr.* **7**, 282; *J.* **1882**, 364; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 571) Krystalle. — $C_5H_{13}N_3 + HCl$ (ERLENMEYER, *B.* **14**, 1869). Monoklin-prismatische (H., *Z. Kr.* **6**, 133; *J.* **1881**, 330; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 574) Krystalle. Luftbeständig (E.). — $2C_5H_{13}N_3 + 2HCl + PtCl_4$ (E.). Triklin-pinakoidale (H., *Z. Kr.* **6**, 134; *J.* **1881**, 330; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 575) Krystalle.

ω.ω-Diäthyl-biguanid $C_6H_{15}N_5 = (C_2H_5)_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Dicyandiamid mit der äquimolekularen Menge salzsaurem Diäthylamin auf 130°; man isoliert die Verbindung in Form ihres Sulfates. Hierzu behandelt man die Schmelze mit Chloroform und versetzt die wäßr. Lösung des in Chloroform Übergegangenen mit Kupfersulfat und überschüssiger Natronlauge; man löst den entstandenen, aus der Kupferverbindung bestehenden Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure, fällt die Lösung nochmals mit Natron, löst den Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure, fällt das Kupfer durch Schwefelwasserstoff und versetzt das Filtrat mit viel Alkohol (EMICH, *M.* **12**, 17). — Beim Erhitzen mit Barytwasser auf 100° wird Diäthylamin abgespalten. — $C_6H_{15}N_5 + H_2SO_4 + 3H_2O$. Flache Prismen. Sintert gegen 185°, schmilzt unter Schäumen bei 197°. Unlöslich in Alkohol und Äther, löslich in Wasser.

Thiokohlensäure-chlorid-diäthylamid, N.N.-Diäthyl-thiocarbamidsäure-chlorid $C_5H_{10}NClS = (C_2H_5)_2N\cdot CSCl$. *B.* Aus Diäthylamin und Thiophosgen in Chloroform oder Äther (BILLETER, *B.* **26**, 1686; v. BRAUN, *B.* **36**, 2274). — Prismen. F: 46,2—46,5° (BI.). Kp_{10}: 108° (BI.).

Thiokohlensäure-amid-diäthylamid, N.N-Diäthyl-thioharnstoff $C_5H_{12}N_2S = (C_2H_5)_2N\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus Diäthylcyanamid und H_2S in alkoh. Ammoniak (WALLACH, *B.* **32**, 1874). — F: 101—102°.

Thiokohlensäure-äthylamid-diäthylamid, N.N.N'-Triäthyl-thioharnstoff $C_7H_{16}N_2S = (C_2H_5)_2N\cdot CS\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Diäthylamin und Äthylsenföl (GRODZKI, *B.* **14**, 2754). — Große tafelförmige Krystalle (aus Äther). F: 46° (KURNAKOW, Ж. **25**, 582; *J. pr.* [2] **50**, 500). Siedet unter geringer Zersetzung bei 205° (G.). Siedet unzersetzt im Vakuum (G.). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (G.). — Wird von kochender Natronlauge nicht verändert, entwickelt aber beim Schmelzen mit Kali Äthylamin und Diäthylamin (G.). Gibt mit P_2O_5 Äthylsenföl (G.). Vereinigt sich mit C_2H_5I zum Hydrojodid des N.N.N'.S-Tetraäthyl-isothioharnstoffes (S. 124) (G.; vgl. BERTRAM, *B.* **25**, 58). — $2C_7H_{16}N_2S + PtCl_2$. Gelbrote Krystallkörner (K.). Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther (K.). — $4C_7H_{16}N_2S + PtCl_2$. Orangerote Krystalle. Löslich in Wasser und Alkohol (K.).

N.N.S-Triäthyl-N'-acetyl-isothioharnstoff $C_9H_{18}ON_2S = (C_2H_5)_2N\cdot C(S\cdot C_2H_5):N\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Dithiokohlensäure-S.S'-diäthylester-[acetyl-imid] (Bd. III, S. 220) und Diäthylamin (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **26**, 413). — Gelbes Öl. Kp_{21}: 162—164°.

Dithiokohlensäure-diäthylamid, N.N-Diäthyl-dithiocarbamidsäure $C_5H_{11}NS_2 = (C_2H_5)_2N\cdot CS_2H$.

Diäthylaminsalz $C_5H_{11}NS_2 + C_4H_{11}N$. *B.* Aus Diäthylamin und CS_2 (GRODZKI, *B.* **14**, 2756). — Destilliert fast unzersetzt. Wird von Metalloxyden nicht entschwefelt, sondern von ihnen in Diäthylamin und diäthyldithiocarbamidsaures Salz zerlegt. Jod bewirkt glatte Spaltung in Diäthylammoniumjodid und N.N.N'.N'-Tetraäthyl-thiuramdisulfid (S. 122).

Dithiokohlensäure-methylester-diäthylamid, N.N-Diäthyl-dithiocarbamidsäure-methylester, N.N-Diäthyl-dithiourethylan $C_6H_{13}NS_2 = (C_2H_5)_2N\cdot CS_2\cdot CH_3$. *B.* Man gibt 1 Mol.-Gew. CH_3I zu einem Gemisch von 2 Mol.-Gew. Diäthylamin in Alkohol und 1 Mol.-Gew. Schwefelkohlenstoff (DELÉPINE, *Bl.* [3] **27**, 588). — Kp: 256° (D., *Bl.* [3] **27**, 591). D_4^0: 1,09769 (D., *Bl.* [3] **27**, 591). — Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 1268,3 Cal., bei konstantem Druck: 1271,7 Cal. (D., *C. r.* **136**, 452).

Bis-[diäthylthiocarbaminyl]-disulfid, N.N.N'.N'-Tetraäthyl-thiuramdisulfid $C_{10}H_{20}N_2S_4 = [(C_2H_5)_2N\cdot CS\cdot S-]_2$. *B.* Entsteht neben Diäthylammoniumjodid beim Eintragen von Jod in eine alkoh. Lösung von N.N-diäthyl-dithiocarbamidsaurem Diäthylamin (GRODZKI, *B.* **14**, 2756). Durch Elektrolyse von N.N-diäthyl-dithiocarbamidsaurem Diäthylamin, an der Anode (SCHALL, KRASZLER, *C.* **1899** I, 128). — Krystalle. F: 70° (G.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol, schwieriger in kaltem Alkohol und Äther (G.). — Wird von Natronlauge und Salzsäure nicht gelöst und wenig angegriffen (G.). Beim Schmelzen mit Kali entweicht Diäthylamin (G.).

Bernsteinsäure-äthylureid, Äthylsuccinursäure $C_7H_{12}O_4N_2 = C_2H_5\cdot N(CO\cdot NH_2)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen einer kalt gesättigten wäßr. Lösung von Äthylsuccinylharnstoff (Syst. No. 3616) mit $^1/_3$ Vol. verdünnter Schwefelsäure (1 Tl. H_2SO_4, 5 Tle. Wasser) (MENSCHUTKIN, *A.* **178**, 206). — Lange Nadeln (aus Alkohol). F: 166,5—167°. Zerfällt bei 180—200° in Succinimid, Wasser und Äthylisocyanat. Schwer löslich in kaltem Alkohol oder Wasser. — $AgC_7H_{11}O_4N_2$. Blättchen oder Nadeln (aus heißem Wasser).

Succinamidsäure-äthylureid, Äthylsuccinursäureamid $C_7H_{13}O_3N_3 = C_2H_5\cdot N(CO\cdot NH_2)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ oder $C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Äthylsuccinylharnstoff (Syst. No. 3616) und alkoh. Ammoniak bei 100° (M., *A.* **178**, 208). — Nadeln (aus Alkohol). F: 195—196°. Schwer löslich in kochendem Alkohol.

Kohlensäure-äthylimid, Isocyansäure-äthylester, Äthylisocyanat, Äthylcarbonimid $C_3H_5ON = C_2H_5\cdot N:CO$. *B.* Durch Destillation von äthylschwefelsaurem Kalium mit Kaliumcyanat (WURTZ, *A. ch.* [3] **42**, 43). Aus N-Äthyl-carbamidsäurechlorid (S. 114) durch Destillation über ungelöschten Kalk (GATTERMANN, *A.* **244**, 36). Durch spontane Zersetzung der Natriumverbindung des N-Brom-propionamids (Bd. II, S. 244) in Gegenwart von Äther (MAUGUIN, *C. r.* **149**, 792). Aus dem Quecksilberchloriddoppelsalz der N-Äthyl-thiocarbamidsäure beim Erhitzen (ANSCHÜTZ, *A.* **359**, 210). Bei der Einw. von Diazomethan auf N'-Nitro-N-äthylharnstoff (DEGNER, v. PECHMANN, *B.* **30**, 653). — Bewegliche farblose Flüssigkeit von äußerst stechendem Geruch (W., *A. ch.* [3] **42**, 45). Kp_{760}: 60° (A.). D: 0,8981 (W., *A. ch.* [3] **42**, 45). Absorptionsspektrum: HARTLEY, DOBBIE, LAUDER, *Soc.* **79**, 856. Mol. Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 424,4 Cal., bei konstantem Vol.: 424,2 Cal. (LEMOULT, *A. ch.* [7] **16**, 354). — Das völlig reine Äthylisocyanat hält sich jahrelang unverändert (W., *A. ch.* [3] **42**, 47). Wird von Triäthylphosphin bei gewöhnlicher Temperatur langsam polymerisiert, rascher beim Erhitzen im Rohr auf 100°; das polymerisierte Produkt ist krystallinisch, schmilzt bei 95° und ist daher vielleicht identisch mit Triäthylisocyanursäure (A. W. HOFMANN, *B.* **3**, 765). Äthylisocyanat wird durch Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 180—190° in der Hauptsache zu Methyläthylamin reduziert; als Nebenprodukte entstehen NH_3, Mono-, Di- und Triäthyl-amin infolge einer intermediären Bildung von N.N'-Diäthyl-harnstoff und einer teilweisen sekundären Zersetzung des bei der Reduktion des Diäthylharnstoffs gebildeten Äthylamins in NH_3 und Di- und Triäthylamin (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **144**, 824; *Bl.* [4] **1**, 616; *A. ch.* [8] **16**, 98). Durch Erhitzen mit P_2S_5 entsteht Äthylsenföl (MICHAEL, PALMER, *Am.* **6**, 259). Mit Wasser erfolgt augenblickliche Zersetzung in CO_2 und N.N'-Diäthyl-harnstoff (W., *A. ch.* [3] **42**, 47). Bei der Einw. von wäßr. Ammoniak entsteht Äthylharnstoff (W., *A. ch.* [3] **42**, 47). Wäßr. Alkali, sowie alkoholisches (HALLER, *Bl.* [2] **45**, 706), bewirkt Spaltung in Äthylamin und Alkalicarbonat (W., *A. ch.* [3] **42**, 47). Äthylisocyanat addiert Alkohol unter Bildung von N-Äthyl-carbamidsäureäthylester (W., *A. ch.* [3] **42**, 48). Natriumäthylat wirkt heftig ein und wandelt das Äthylisocyanat größtenteils in Triäthylisocyanursäure um (A. W. HOFMANN, *J.* **1861**, 515; vgl. *A.* **103**, 353; **115**, 275). Eisessig liefert CO_2 und N-Äthyl-acetamid; mit Essigsäureanhydrid erhält man N-Äthyl-diacetamid (W., *A. ch.* [3] **42**, 53). Äthylisocyanat vereinigt sich mit Äthylamin zu N.N'-Diäthyl-harnstoff, mit Diäthylamin zu N.N.N'-Triäthyl-harnstoff, während Triäthylamin nicht addiert wird (W., *Répert. de chimie pure* **4**. 199). Lange Zeit in Berührung mit Triäthylamin, geht das Äthylisocyanat in Triäthylisocyanursäure über (A. W. Ho., *J.* **1862**, 335). — Die Dämpfe wirken tränen- und hustenerregend (W., *A. ch.* [3] **42**, 45). — $C_3H_5ON + HBr$. *B.* Aus dem Äthylcarbylamindibromid (S. 123) in absol. Alkohol (GUILLEMARD, *A. ch.* [8] **14**, 361).

Verbindung $C_7H_{14}O_3N_4$. *B.* Aus Äthylisocyanat und Harnstoff bei 100° (A. W. HOFMANN, *C. r.* **52**, 1011; *J.* **1861**, 509). — Schuppen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, in Alkohol, Äther und kalter Kalilauge. — Zerfällt beim Kochen mit Kali in NH_3, CO_2 und Äthylamin.

Kohlensäure-äthylester-chlorid-äthylimid, Chlorameisensäure-äthylimino-äthyläther, N-Äthyl-chlorformiminoäthyläther $C_5H_{10}ONCl = C_2H_5 \cdot N:CCl \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Eintragen von abgekühltem Äthylhypochlorit (Bd. I, S. 324) in Äthylisocyanid bei -10^0 (NEF, *A.* **287**, 301). — Heftig riechendes Öl. Kp: 126°; Kp_{88}: 63°. — Zerfällt leicht in Äthylchlorid und Äthylisocyanat. Wird von Wasser langsam in CO_2, Äthylchlorid, N-Äthyl-carbamidsäureäthylester und N.N'-Diäthyl-harnstoff zerlegt.

Kohlensäure-dichlorid-äthylimid, Äthylisocyanid-dichlorid, Äthylcarbylamin-dichlorid $C_3H_5NCl_2 = C_2H_5 \cdot N:CCl_2$. *B.* Man tröpfelt 5,5 ccm SO_2Cl_2 in ein auf -15^0 abgekühltes Gemisch aus 5 ccm Äthylisocyanid und 20 ccm absol. Äther (NEF, *A.* **280**, 298). — Farbloses, sehr stechend riechendes Öl. Kp: 102°.

Kohlensäure-dibromid-äthylimid, Äthylisocyanid-dibromid, Äthylcarbylamin-dibromid $C_3H_5NBr_2 = C_2H_5 \cdot N:CBr_2$. *B.* Man trägt in eine Lösung von 5 g Äthylisocyanid in der 20-fachen Menge reinen Chloroforms oder Schwefelkohlenstoffs tropfenweise 15 g Brom gelöst in der gleichen Menge desselben Lösungsmittels ein (TSCHERNIAK, *Bl.* [2] **30**, 185; GUILLEMARD, *Bl.* [3] **31**, 606; *A. ch.* [8] **14**, 324). — Farblose oder schwach gelbliche Nadeln. Schmilzt bei 52—55° (unter teilweiser Sublimation) (G., *A. ch.* [8] **14**, 325). Siedet unter einigen Millimetern Druck bei 84° (G., *Bl.* [3] **31**, 607); Kp_{110}: 93° (G., *A. ch.* [8] **14**, 325); Kp_{165}: 100°; Kp: 145—147° (G., *Bl.* [3] **31**, 607; *A. ch.* [8] **14**, 325); zersetzt sich bei der geringsten Überhitzung (G., *A. ch.* [8] **14**, 325). — Äußerst unbeständig. Raucht an der Luft, zieht stark unter HBr-Entwicklung Wasser an (G., *Bl.* [3] **31**, 606; *A. ch.* [8] **14**, 325), zerfällt im Vakuum und am Licht allmählich in seine Komponenten (G., *Bl.* [3] **31**, 606). Wird durch Wasser und durch Alkalien in Äthylammoniumbromid, CO_2 und HBr zersetzt (G., *Bl.* [3] **31**, 607; *A. ch.* [8] **14**, 326). Liefert in Schwefelkohlenstofflösung beim Einleiten von Schwefelwasserstoff sein Hydrobromid (s. u.) und Äthylsenföl (G., *Bl.* [3] **31**, 607; *A. ch.* [8] **14**, 361). Liefert bei der Einw. von CuS und Ag_2S bereits in der Kälte Äthylsenföl, bei der Einw. von HgO Äthylisocyanat (G., *Bl.* [3] **31**, 609). Beim Einleiten von NH_3 in die verd. Chloroformlösung entstehen Ammoniumbromid und die Verbindung

$C_2H_5 \cdot N:C{<}{}^{NH}_{NH}{>}C:N \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 3587) (G., *Bl.* [3] **31**, 609). Absoluter Alkohol reagiert auf die Schwefelkohlenstofflösung unter Bildung von HBr, Äthylbromid, Äthylammoniumbromid und dem Hydrobromid des Äthylisocyanats (G., *Bl.* [3] **31**, 608; *A. ch.* [8] **14**, 362). Bei der Einw. von Anilin entsteht Äthyldiphenylguanidin $C_2H_5 \cdot N:C(NH \cdot C_6H_5)_2$ (G., *Bl.* [3] **33**, 652). — Reizt stark die Augen (G., *Bl.* [3] **31**, 607; *A. ch.* [8] **14**, 326). — $C_3H_5NBr_2 + HCl$. *B.* Durch Einleiten von HCl in die Schwefelkohlenstofflösung des Äthylisocyanid-dibromids (G., *Bl.* [3] **31**, 608). Weiße Krystallmasse. Sehr unbeständig (G., *A. ch.* [8] **14**, 362). — $C_3H_5NBr_2 + HBr$. *B.* Entsteht neben Äthylsenföl durch Einleiten von H_2S in die Schwefelkohlenstofflösung des Äthylisocyaniddibromids (G., *Bl.* [3] **31**, 607; *A. ch.* [8] **14**, 361). Weiße Krystallmasse. Raucht an der Luft, zieht begierig Wasser an und zersetzt sich mit Wasser augenblicklich.

Kohlensäure-bis-[äthylamid]-äthylimid, N.N'.N''-Triäthyl-guanidin $C_7H_{17}N_3 = C_2H_5 \cdot N:C(NH \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen einer mit Äthylamin versetzten alkoh. Lösung von N.N'-Diäthyl-thioharnstoff mit HgO (A. W. HOFMANN, *B.* **2**, 601). Beim Erhitzen von Triäthylisocyanursäure mit Natriumäthylat (A. W. H., *J.* **1861**, 516). Entsteht auch aus Chlorpikrin und Äthylamin (A. W. H., *B.* **2**, 602). — Die freie Base bildet ein Öl von der Zusammensetzung $C_7H_{17}N_3 + H_2O$ (A. W. H., *J.* **1861**, 516). Besitzt stark alkalische Eigenschaften; zieht CO_2 an (A. W. H., *B.* **2**, 601). Zerfällt bei der Destillation in Diäthylharnstoff und Äthylamin (A. W. H., *J.* **1861**, 516) — $C_7H_{17}N_3 + HCl + AuCl_3$ (A. W. H., *J.* **1861**, 516). — $2C_7H_{17}N_3 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100°). Krystallplatten. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol (A. W. H., *B.* **2**, 601).

Thiokohlensäure-äthylimid, Äthylisothiocyanat, Äthylsenföl $C_3H_5NS = C_2H_5 \cdot N:CS$. *B.* Entsteht in sehr kleiner Menge neben Äthylrhodanid und viel einer roten quecksilberhaltigen Verbindung beim Erhitzen von Quecksilberrhodanid mit C_2H_5I auf 180° (MICHAEL, *Am.* **1**, 417; vgl. SCHLAGDENHAUFFEN, *A. ch.* [3] **56**, 299). Aus Äthylisocyanat und P_2S_5 (M., PALMER, *Am.* **6**, 259). Durch Erhitzen von Äthylisocyanid mit Schwefel in CS_2 auf 110—120° (NEF, *A.* **280**, 296). Aus Äthylamin in wäßr. Lösung durch $CSCl_2$ (RATHKE, *A.* **167**, 218). Aus dem trocknen Quecksilbersalz der N-Äthyl-dithiocarbamidsäure bei 150° bis 160° in schlechter Ausbeute (ANSCHÜTZ, *A.* **359**, 205). Beim Destillieren von N.N'-Diäthyl-thioharnstoff mit wasserfreier Phosphorsäure (A. W. HOFMANN, *B.* **1**, 26). — *Darst.* Durch Einw. von $AgNO_3$ oder besser von $HgCl_2$ auf eine Lösung von N-äthyl-dithiocarbamidsaurem Äthylamin, dem Produkt der Reaktion von CS_2 mit Äthylamin (A. W. HOFMANN, *B.* **1**, 170; s. dazu: PONZIO, *G.* **26** I, 323; DELÉPINE, *Bl.* [4] **3**, 641; ANSCHÜTZ, *A.* **371**, 217). Man oxydiert 2 Mol.-Gew. N-äthyl-dithiocarbamidsaures Äthylamin in alkoh. Lösung

mit 2 At.-Gew. Jod zu Diäthylthiuramdisulfid, verwandelt dieses durch Zusatz von Natriumäthylat in das Natriumsalz des Diäthylisothiuramdisulfids und oxydiert nochmals mit (2 At.-Gew.) Jod: $[C_2H_5\cdot N{:}C(SNa)\cdot S-]_2 + 2I = 2NaI + 2S + 2C_2H_5\cdot N{:}CS$ (A. W. Ho., *B.* **2**, 452; RUDNEW, *B.* **11**, 987; v. BRAUN, *B.* **35**, 818, 829).

Farblose, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit von stechendem, zu Tränen reizendem Geruch. F: $-5,9^0$ (korr.) (SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **19**, 158). Kp_{765}: 131,5—132° (BERTHELOT, *C. r.* **130**, 445); $Kp_{758,33}$ (reduz. auf 0°): 131—132,1° (korr.) (NASINI, SCALA, *G.* **17**, 68); $Kp_{733,3}$: 131,2° (KAHLENBERG, *Ph. Ch.* **46**, 64). $D^0_{4\,vac}$: 1,0194 (WALDEN, *Ph. Ch.* **55**, 228); D^0: 1,0192 (BUFF, *B.* **1**, 206); $D^{15,4}_4$: 1,0035 (HAWTHORNE, *Soc.* **89**, 563); $D^{16,5}$: 1,0030 (GLADSTONE, *Soc.* **59**, 293); D^{18}: 1,0030 (GL., *Soc.* **45**, 247); D^{22}: 0,9972 (BUFF); $D^{23,4}_4$: 0,99525 (N., SCA.); $D^{25}_{4\,vac}$: 0,9938 (W., *Ph. Ch.* **55**, 228); $D^{133,2}$: 0,8763 (BUFF). — Lösungsvermögen, Ionisierungsvermögen: KAH.; W., *Ph. Ch.* **54**, 199. — n^{13}_D: 1,5142 (GL., *Soc.* **45**, 247), 1,5145 (HAW.). Molekularrefraktion und -Dispersion: N., SCA.; GL., *Soc.* **59**, 296; HAW. — Innere Reibung bei 0° und 25°: W., *Ph. Ch.* **55**, 228. — Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: +602,8 Cal., bei konstantem Druck: +604,1 Cal. (BERTH.). Dielektrizitätskonstante: KAH.; W., *Ph. Ch.* **46**, 179; EGGERS, *C.* **1904** I, 1390. — Elektrisches Leitvermögen: KAH.; W., *Ph. Ch.* **46**, 157.

Mit Brom in Chloroform und Alkohol unter Kühlung entsteht das Tribromid des 2-Äthyl-imino-1-äthyl-3.4-disulfazolidons-(5) $\begin{array}{c}C_2H_5\cdot N{:}C\text{—}N\cdot C_2H_5\\ S\cdot S\cdot CO\end{array}$ (Syst. No. 4445) (FREUND, BACHRACH, *A.* **285**, 184; vgl. HANTZSCH, WOLVEKAMP, *A.* **331**, 279). Brom in Ligroin führt zu dem Bromadditionsprodukt des 2-Äthylimino-5-thio-1-äthyl-3.4-disulfazolidins $\begin{array}{c}C_2H_5\cdot N{:}C\text{—}N\cdot C_2H_5\\ S\cdot S\cdot CS\end{array}$ (Syst. No. 4445) (F., BA., *A.* **285**. 190; vgl. HAN., WO., *A.* **331**, 281). Durch Reduktion von Äthylsenföl mit Zink und Salzsäure in Alkohol entstehen Äthylamin und Tristhioformaldehyd (Syst. No. 2952); daneben bilden sich Methyläthylamin und H_2S (A. W. Ho., *B.* **1**, 176). Erhitzen mit Wasser auf 200° oder mit konz. Salzsäure auf 100° bewirkt Spaltung in Äthylamin, CO_2 und H_2S (A. W. Ho., *B.* **1**, 180). Konz. Schwefelsäure reagiert unter beträchtlicher Wärmeentwicklung; sie spaltet dabei in Äthylamin und COS (A. W. Ho., *B.* **1**, 181). Salpetersäure spaltet ebenfalls Äthylamin ab, während der Schwefel zu Schwefelsäure oxydiert wird (A. W. Ho., *B.* **1**, 183). Schwefelwasserstoff liefert bei 40° CS_2 und N.N'-Diäthyl-thioharnstoff (S. 118) (ANSCHÜTZ, *A.* **371**, 216; vgl. PONZIO, *G.* **26** I, 326), während bei gewöhnlicher Temperatur in langsamerer Reaktion das Äthylaminsalz der N-Äthyl-dithiocarbamidsäure (S. 119) gebildet wird (A.). Äthylsenföl vereinigt sich mit Ammoniak zu N-Äthyl-thioharnstoff, mit Äthylamin zu N.N'-Diäthyl-thioharnstoff (A. W. Ho., *B.* **1**, 27), mit Diäthylamin zu N.N.N'-Triäthyl-thioharnstoff (GRODZKI, *B.* **14**, 2755). Vereinigt sich mit Hydroxylamin zu N'-Oxy-N-äthyl-thioharnstoff, mit β-Äthyl-hydroxylamin zu N-Oxy-N.N'-diäthyl-thioharnstoff (KJELLIN, KUYLENSTJERNA, *A.* **298**, 119, 122). Vereinigt sich mit Alkohol bei 110° zu N-Äthyl-thiocarbamidsäureäthylester (A. W. Ho., *B.* **2**, 117). Verbindet sich mit Natrium-cyanamid zum Natriumsalz des N-Äthyl-N'-cyan-thioharnstoffs (WUNDERLICH, *B.* **19**, 449). Gibt mit β-Amino-crotonsäure-äthylester beim Erhitzen im Wasserbade die Verbindung $CH_3\cdot C({:}NH)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CS\cdot NH\cdot C_2H_5$ (BEHREND, HENNICKE, *A.* **344**, 23). Einw. von Aldehydammoniak: DIXON, *Soc.* **53**, 414. — Erzeugt auf der Haut einen brennenden Schmerz (A. W. Ho., *B.* **1**, 26).

S-Methyl-N.N'-diäthyl-isothioharnstoff $C_6H_{14}N_2S = C_2H_5\cdot N{:}C(S\cdot CH_3)\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus N.N'-Diäthyl-thioharnstoff und Methyljodid; man zersetzt es mit Natronlauge (NOAH, *B.* **23**, 2195). — Unangenehm riechendes Öl. Erstarrt im Kältegemisch. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Beim Erhitzen mit Ammoniak entstehen Diäthylguanidin und Methylmercaptan. — $C_6H_{14}N_2S + HI$. Krystallmasse. — $2C_6H_{14}N_2S + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100°). Blättchen. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

N.N'.S-Triäthyl-isothioharnstoff $C_7H_{16}N_2S = C_2H_5\cdot N{:}C(S\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Man erhitzt N.N'-Diäthyl-thioharnstoff und Äthyljodid im geschlossenen Rohr auf 100° und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Natronlauge (NOAH, *B.* **23**, 2197). — $2C_7H_{16}N_2S + 2HCl + PtCl_4$. Krystallinisch. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

N.N.N'.S-Tetraäthyl-isothioharnstoff $C_9H_{20}N_2S = C_2H_5\cdot N{:}C(S\cdot C_2H_5)\cdot N(C_2H_5)_2$. Zur Konstitution vgl. BERTRAM, *B.* **25**, 57. — *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Erwärmen von N.N.N'-Triäthyl-thioharnstoff mit C_2H_5I auf 100°; man zersetzt es durch Natronlauge (GRODZKI, *B.* **14**, 2757). — Flüssig. Kp: 216°. D^{15}: 0,9345. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Säuren. — Starke Base; bläut Lackmuspapier und treibt NH_3 aus. Sehr beständig. Wird von Natronlauge nicht verändert. Beim Schmelzen mit Kali entweicht Diäthylamin. Rauchende Salzsäure ist in der Kälte ohne Wirkung. Entwickelt mit P_2O_5 kein Senföl. — Hydrojodid. Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

N.N'-Diäthyl-S-propyl-isothioharnstoff $C_8H_{18}N_2S = C_2H_5\cdot N:C(S\cdot C_3H_7)\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus N.N'-Diäthyl-thioharnstoff und Propyljodid analog den vorausgehenden Verbindungen (NOAH, *B.* **23**, 2197). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

N.N'-Diäthyl-S-isoamyl-isothioharnstoff $C_{10}H_{22}N_2S = C_2H_5\cdot N:C(S\cdot C_5H_{11})\cdot NH\cdot C_2H_5$. Gelbes Öl (NOAH, *B.* **23**, 2197).

N.N'-Diäthyl-S-allyl-isothioharnstoff $C_8H_{16}N_2S = C_2H_5\cdot N:C(S\cdot C_3H_5)\cdot NH\cdot C_2H_5$. Öl (NOAH, *B.* **23**, 2197).

Verbindung $C_{12}H_{26}N_4S_2 = [-CH_2\cdot S\cdot C(NH\cdot C_2H_5):N\cdot C_2H_5]_2$. *B.* Das Bis-hydrobromid entsteht beim Erhitzen von 5 g N.N'-Diäthyl-thioharnstoff mit 40 g Äthylenbromid auf dem Wasserbade am Kühler; man zersetzt es mit Natronlauge (NOAH, *B.* **23**, 2199). — Gelbes Öl. — Beim Kochen mit Kalilauge entsteht Äthylendimercaptan $C_2H_4(SH)_2$. — $C_{12}H_{26}N_4S_2 + 2HBr$. Seidenglänzende Nadeln (aus absol. Alkohol + absol. Äther). F: 184°.

Verbindung $C_{13}H_{28}N_4S_2 = CH_2[CH_2\cdot S\cdot C(NH\cdot C_2H_5):N\cdot C_2H_5]_2$. *B.* Beim Erwärmen von N.N'-Diäthyl-thioharnstoff mit Trimethylenbromid (NOAH, *B.* **23**, 2200).

Dithiokohlensäure-dimethylester-äthylimid $C_5H_{11}NS_2 = C_2H_5\cdot N:C(S\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von 2 Mol.-Gew. Methyljodid auf 1 Mol.-Gew. N-äthyl-dithiocarbamidsaures Äthylamin (aus 1 Mol.-Gew. CS_2 und 2 Mol.-Gew. Äthylamin) (DELÉPINE, *C. r.* **134**, 108; *Bl.* [3] **27**, 58, 61; *A. ch.* [7] **29**, 109, 125). — Kp: 201° (D., *Bl.* [3] **27**, 61). D_4^0: 1,08477; $D_4^{18,5}$: 1,0671 (D., *Bl.* [3] **27**, 61). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1126,98 Cal., bei konstantem Druck: 1130,05 Cal. (DELÉPINE, *C. r.* **136**, 452). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — $C_5H_{11}NS_2 + HCl + HgCl_2$. Farblose Nadeln. F: 112—113° (D., *Bl.* [3] **27**, 61). — $C_5H_{11}NS_2 + HCl + 2HgCl_2$. F: 88° (D., *Bl.* [3] **27**, 61). — $C_5H_{11}NS_2 + HCl + 3HgCl_2$. F: 114—115° (D., *Bl.* [3] **27**, 61; *A. ch.* [7] **29**, 126). — $C_5H_{11}NS_2 + HI + HgI_2$. Gelbe Nadeln. F: 134° (D., *Bl.* [3] **27**, 61). — $2C_5H_{11}NS_2 + 2HCl + PtCl_4$. F: 150°. Zersetzt sich in der Mutterlauge unter Bildung von Äthylamin und Methylmercaptan (D., *Bl.* [3] **27**, 56, 61).

Dithiokohlensäure-diäthylester-äthylimid $C_7H_{15}NS_2 = C_2H_5\cdot N:C(S\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von 2 Mol.-Gew. C_2H_5I auf 1 Mol.-Gew. N-äthyl-dithiocarbamidsaures Äthylamin (aus 1 Mol.-Gew. CS_2 + 2 Mol.-Gew. $C_2H_5\cdot NH_2$) (DELÉPINE, *C. r.* **134**, 108; *Bl.* [3] **27**, 58, 63; *A. ch.* [7] **29**, 109, 128). — Farblose Flüssigkeit von starkem Geruch. Kp: 223° bis 224° (D., *Bl.* [3] **27**, 63). D_4^0: 1,02905; $D_4^{19,2}$: 1,01248 (D., *Bl.* [3] **27**, 63). Löslich in Säuren, durch Alkali daraus fällbar (D., *Bl.* [3] **27**, 52). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — $2C_7H_{15}NS_2 + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. F: 133° (D., *Bl.* [3] **27**, 63).

Äthylamindicarbonsäure-bis-äthylamid, N.N'.N''-Triäthyl-biuret $C_8H_{17}O_2N_3 = C_2H_5\cdot N(CO\cdot NH\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Triäthylisocyanursäure (Syst. No. 3889) mit Baryt (HABICH, LIMPRICHT, *A.* **109**, 104; NENCKI, *B.* **9**, 1011). — Dickes Öl. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — Zerfällt bei der Destillation in Äthylisocyanat und N.N'-Diäthyl-harnstoff.

f) Äthylaminderivate weiterer Oxy-carbonsäuren.

Glykolsäure-äthylamid $C_4H_9O_2N = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Chloressigsäureäthylester und alkoh. Äthylamin in der Kälte (HEINTZ, *A.* **129**, 29). — Sirup. Kp: ca. 250°. Mischt sich mit Wasser und Alkohol. Löslich in Äther. — Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser. Zerfällt mit Alkalien schon in der Kälte in Äthylamin und Glykolsäure. Bildet mit Salzsäure eine sirupartige Verbindung, die bei 100° nicht zersetzt wird.

Milchsäure-äthylamid $C_5H_{11}O_2N = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus Lactid und wasserfreiem Äthylamin (WURTZ, FRIEDEL, *A. ch.* [3] **63**, 110). — Krystalle (aus Alkohol). F: 48°. Siedet unzersetzt bei 260°.

N-Äthyl-α-oxy-isobutyramidin $C_6H_{14}ON_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot C(OH)(CH_3)_2$. *B.* Durch mehrwöchiges Stehen von salzsaurem α-Oxy-isobutyriminoäther mit Äthylamin in Alkohol (PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 135). — Krystallinisch. Sehr hygroskopisch.

Linksdrehendes Oxybernsteinsäure-bis-äthylamid, Bis-äthylamid der l-Äpfelsäure $C_8H_{16}O_3N_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus l-Äpfelsäure-diäthylester und Äthylamin in absol. Alkohol (FRANKLAND, DONE, *Soc.* **89**, 1862). — Platten oder Nadeln (aus Benzol). F: 122°. Sehr leicht löslich in Wasser, Chloroform, Alkohol und Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: —48,19° (in Pyridin; p = 4,319); —58,69° (in Methylalkohol; p = 4,984); —61,70° (in Eisessig; p = 4,170).

Rechtsdrehendes α.α′-Dioxy-bernsteinsäure-bis-äthylamid, Bis-äthylamid der d-Weinsäure $C_8H_{16}O_4N_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylamin und d-Weinsäure-dimethylester in Alkohol (FRANKLAND, SLATOR, *Soc.* **83**, 1361). — Nadeln (aus Essigester + wenig Alkohol). F: 210—211° (F., S.). Leicht löslich in Wasser und Pyridin, schwer in Alkohol (F., S.). $[\alpha]_D^{20}$: +137,1° (in Pyridin; p = 3,871), +128,6° (in Wasser; p = 1,39) (F., S.), +138,1° (in Methylalkohol; p = 4,997) (F., TWISS, *Soc.* **89**, 1859).

g) Äthylaminderivate von Oxo-carbonsäuren.

Orthoglyoxylsäure-dichlorid-äthylamid, Dichlor-[äthylamino]-acetaldehyd $C_4H_7ONCl_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot CCl_2\cdot CHO$. *B.* Aus der Verbindung $C_4H_3O_2N_2Cl_3$ (Bd. III, S. 36) und Äthylamin (CECH, *B.* **10**, 880). Aus Chloral, Äthylamin und Kaliumcyanid (C.). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 45°. Sublimierbar. — Zerfällt beim Kochen mit Wasser, Säuren oder Alkalien.

Brenztraubensäure-diäthylamid $C_7H_{13}O_2N = (C_2H_5)_2N\cdot CO\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Pyridinsalz des Oxymaleinsäureanhydrids und Diäthylamin in Benzol bei Zimmertemperatur (WOHL, LIPS, *B.* **40**, 2315). — Farblose, schwach nach Pfefferminz riechende Flüssigkeit. $Kp_{18,3}$: 100°. Leicht löslich in kaltem Wasser, scheidet sich in der Wärme wieder aus.

γ.γ-Bis-äthylsulfon-n-valeriansäure-diäthylamid $C_{13}H_{27}O_5NS_2 = (C_2H_5)_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(SO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Diäthylamin auf das in Toluollösung durch 2—3-stündiges Erwärmen von γ.γ-Bis-äthylsulfon-valeriansäure mit PCl_5 dargestellte Chlorid (POSNER, *B.* **32**, 2810). — Tafeln (aus heißem Wasser). F: 101°. — Wirkt schwächer hypnotisch als Sulfonal.

β-[Äthylimino]-äthan-α.α-dicarbonsäure-äthylester-amid bezw. β-[Äthylamino]-äthylen-α.α-dicarbonsäure-äthylester-amid $C_8H_{14}O_3N_2 = C_2H_5\cdot N:CH\cdot CH(CO\cdot NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_2H_5\cdot NH\cdot CH:C(CO\cdot NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Verbindung $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C:CH\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $OC{-}{-}O\cdot C:NH$ (Syst. No. 2622) mit alkoh. oder äther. Äthylaminlösung (GUTHZEIT, EYSSEN, *J. pr.* [2] **80**, 47). — Doppelpyramiden (aus Äther). F: 102°.

β-[Äthylimino]-α-cyan-buttersäure-methylester bezw. β-[Äthylamino]-α-cyan-crotonsäure-methylester $C_8H_{12}O_2N_2 = C_2H_5\cdot N:C(CH_3)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$ bezw. $C_2H_5\cdot NH\cdot C(CH_3):C(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Äthylamin auf β-Methoxy-α-cyan-crotonsäuremethylester (SCHMITT, *Bl.* [3] **31**, 341). — F: 73°. Sehr wenig löslich in Äther, unlöslich in Ligroin.

β-[Äthylimino]-α-cyan-buttersäure-äthylester bezw. β-[Äthylamino]-α-cyan-crotonsäure-äthylester $C_9H_{14}O_2N_2 = C_2H_5\cdot N:C(CH_3)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_2H_5\cdot NH\cdot C(CH_3):C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht, neben der Verbindung $C_9H_{10}O_2N_2$ (S. 94) bei 3- bis 4-stündigem Erhitzen von Cyanacetylessigsäureäthylester mit Äthylaminlösung im geschlossenen Rohr auf 100° (HELD, *A. ch.* [6] **18**, 513). — Tafeln (aus Äther). F: 67,5°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. — Wird von 1 Mol. alkoh. Kali in Äthylamin und Cyanacetylessigester zerlegt.

[α-Imino-äthyl]-malonsäure-äthylester-äthylamid bezw. [α-Amino-äthyliden]-malonsäure-äthylester-äthylamid $C_9H_{16}O_3N_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH[C(:NH)\cdot CH_3]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C[:C(NH_2)\cdot CH_3]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Amino-äthylidenthiomalonsäureäthylester-äthylamid beim Digerieren mit Silbercarbonat und wenig Alkohol (BEHREND, HENNICKE, *A.* **344**, 23). — Wasserfreie Nädelchen (aus Petroläther). F: 68—69°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Äther. Läßt man die Lösung in Petroläther an der Luft stehen, so krystallisieren kompakte, 1 Mol. H_2O enthaltende Krystalle, die über H_2SO_4 in die wasserfreien Nädelchen übergehen.

[α-Imino-äthyl]-monothiomalonsäure-äthylester-äthylamid bezw. [α-Amino-äthyliden]-monothiomalonsäure-äthylester-äthylamid $C_9H_{16}O_2N_2S = C_2H_5\cdot NH\cdot CS\cdot CH[C(:NH)\cdot CH_3]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_2H_5\cdot NH\cdot CS\cdot C[:C(NH_2)\cdot CH_3]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Amino-crotonsäureester und Äthylsenföl beim Erhitzen auf 100° (BEHREND, HENNICKE, *A.* **344**, 23). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 130—131°. Leicht löslich in Alkohol.

Verbindung $C_{16}H_{27}O_5N = (C_2H_5)_2N\cdot C(O\cdot C_2H_5):C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (?) s. bei Äthoxycumalindicarbonsäureester, Syst. No. 2626.

h) Äthylaminderivate von anorganischen Säuren.

Unterchlorigsäure-äthylamid, N-Chlor-äthylamin, Äthylchloramin $C_2H_6NCl = C_2H_5\cdot NHCl$. *B.* Beim Vermischen der Lösungen von Äthylammoniumchlorid und Natriumhypochlorit (BERG, *A. ch.* [7] **3**, 319). — Sehr stechend riechendes Öl. D^0: 1,067. Ziemlich

löslich in Wasser. — Beim Erhitzen, auch schon bei längerem Aufbewahren, entsteht Äthylammoniumchlorid. Wird durch Reduktionsmittel leicht in Äthylamin verwandelt (B., *A. ch.* [7] **3**, 337). Durch mäßig verdünnte Schwefelsäure erfolgt Umwandlung in Äthylamin und Äthyldichloramin (B., *A. ch.* [7] **3**, 346).

Unterchlorigsäure-diäthylamid, N-Chlor-diäthylamin, Diäthylchloramin $C_4H_{10}NCl = (C_2H_5)_2NCl$. *B.* Aus Diäthylamin und Natriumhypochlorit in wäßr. Lösung (BERG, *A. ch.* [7] **3**, 320). — Gelbliches, stechend riechendes Öl. Erstarrt noch nicht bei —50°. Kp_{761}: 91°. D^0: 0,943. — Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Bildung von Diäthylammoniumchlorid. Durch Reduktionsmittel entsteht Diäthylamin (B., *A. ch.* [7] **3**, 337). Wird durch Säuren nicht rasch verändert (B., *A. ch.* [7] **3**, 341).

N-Chlor-N-äthyl-acetamid, N-Chlor-acetyläthylamin $C_4H_8ONCl = C_2H_5\cdot NCl\cdot CO\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. STIEGLITZ, SLOSSON, *B.* **34**, 1613. — *B.* Durch Chlorieren von N-Äthyl-acetamid in der Kälte (NORTON, TSCHERNIAK, *Bl.* [2] **30**, 106). — Öl von stechendem und etwas an Campher erinnerndem Geruch (N., T.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther. Wird aus der wäßr. Lösung durch K_2CO_3 abgeschieden (N., T.). — Zersetzt sich bei der Destillation und beim Stehen (N., T.). Beim Kochen mit Natronlauge entstehen Chloroform, N.N-Dichlor-äthylamin, Äthylisocyanid und etwas Äthylamin (N., T.).

N.N'-Dichlor-N.N'-diäthyl-oxamid $C_6H_{10}O_2N_2Cl_2 = C_2H_5\cdot NCl\cdot CO\cdot CO\cdot NCl\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Schütteln von N.N'-Diäthyl-oxamid mit einer Lösung von Natriumhypochlorit und überschüssigem Kaliumdicarbonat unter Zusatz von Chloroform (CHATTAWAY, LEWIS, *Soc.* **89**, 161). — Hellgelbe dicke Flüssigkeit, die sich beim Erhitzen zersetzt.

N.N'-Dichlor-N-äthyl-harnstoff $C_3H_6ON_2Cl_2 = C_2H_5\cdot NCl\cdot CO\cdot NHCl$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in eine gekühlte 20%ige wäßr. Lösung von N-Äthyl-harnstoff (CHATTAWAY, WÜNSCH, *Soc.* **95**, 132). — Farbloses zähes Öl. Ziemlich löslich in Wasser. — Wenig beständig. Bei der Einw. von Chlor entsteht N.N'.N'-Trichlor-N-äthyl-harnstoff.

N.N'-Dichlor-N.N'-diäthyl-harnstoff $C_5H_{10}ON_2Cl_2 = (C_2H_5\cdot NCl)_2CO$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in eine gekühlte gesättigte wäßr. Lösung von N.N'-Diäthyl-harnstoff (CHATTAWAY, WÜNSCH, *Soc.* **95**, 133). — Farblose, durchdringend riechende Flüssigkeit. — Zersetzt sich beim Erhitzen. Wird durch Wasser leicht zersetzt unter Bildung von CO_2 und Äthylchloramin.

N.N'.N'-Trichlor-N-äthyl-harnstoff $C_3H_5ON_2Cl_3 = C_2H_5\cdot NCl\cdot CO\cdot NCl_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in eine mit 10 Vol. Wasser überschichtete Lösung von N.N'-Dichlor-N-äthyl-harnstoff in Chloroform (CHATTAWAY, WÜNSCH, *Soc.* **95**, 133). — Hellgelbes Öl von durchdringendem Geruch. — Wird durch warmes Wasser zersetzt unter Bildung von Stickstoff, CO_2, Chlorstickstoff und Äthylchloramin.

N.N-Dichlor-äthylamin, Äthyldichloramin $C_2H_5NCl_2 = C_2H_5\cdot NCl_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in wäßr. Äthylaminlösung (WURTZ, *A. ch.* [3] **30**, 474; *A.* **76**, 327). — *Darst.* Man destilliert 100 g salzsaures Äthylamin (in Portionen von je 25 g) mit 250 g Chlorkalk, der mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt ist; das Destillat wird nochmals mit 250 g Chlorkalk destilliert, mit Wasser, 50%iger Schwefelsäure, sehr verd. Natronlauge und schließlich nochmals mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und fraktioniert destilliert (TSCHERNIAK, *B.* **9**, 146; **32**, 3582; vgl. PALOMAA, *B.* **32**, 3343). — Höchst stechend riechendes, goldgelbes Öl. Erstarrt nicht bei —30° (T., *B.* **9**, 147). Kp_{762}: 88—89° (T., *B.* **9**, 147); Kp: 91° (WURTZ; WILM, *B.* **3**, 427). D_5^5: 1.2397; D_{15}^{15}: 1,2300 (T., *B.* **9**, 147). Der Dampf detoniert beim Erhitzen (WURTZ). Löst sich in starker Schwefelsäure ohne Veränderung (BERG, *A. ch.* [7] **3**, 340). — Zerfällt bei längerem Aufbewahren in HCl, NH_4Cl, Äthylamin, Chloroform, Acetonitril und Acetylchlorid (KÖHLER, *B.* **12**, 1870). Die reine Substanz ist bei Lichtabschluß haltbar (T., *B.* **12**, 2129; **32**, 3582). Zerfällt mit Wasser in Äthylamin und unterchlorige Säure (SELIWANOW, *B.* **25**, 3621). Mit H_2S entsteht Äthylamin (BAEYER, *A.* **107**, 281). Alkalien zersetzen unter Bildung von Acetonitril bezw. Essigsäure (WURTZ; BERG). Bei der Einw. von Äthylamin entsteht die Verbindung $C_2H_5\cdot N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)}{CH(CH_3)}>NH$ (Syst. No. 3460) (LIPPMANN, REGENSDORFER, *B.* **30**, 2053). Zinkdiäthyl bildet Triäthylamin (T., *B.* **9**, 148). Äthyldichloramin verhält sich gegen viele Körper wie freies Chlor, gibt z. B. mit Anilin Di- und Trichloranilin, mit p-Toluidin p-Azotoluol, mit Hydrazobenzol Azobenzol (PIERSON, HEUMANN, *B.* **16**, 1047).

N.N'-Dibrom-N.N'-diäthyl-oxamid $C_6H_{10}O_2N_2Br_2 = C_2H_5\cdot NBr\cdot CO\cdot CO\cdot NBr\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Schütteln von N.N'-Diäthyl-oxamid mit wäßr. unterbromiger Säure und etwas Chloroform (CHATTAWAY, LEWIS, *Soc.* **89**, 161). — Hellgelbe Platten (aus $CHCl_3$). F: 82°.

N.N-Dibrom-äthylamin, Äthyldibromamin $C_2H_5NBr_2 = C_2H_5\cdot NBr_2$. *B.* Aus salzsaurem Äthylamin mit überschüssiger Alkalilauge und Brom unter Kühlung (KÜHNER,

𝔎. **31**, 1045; *C.* **1900** I, 958). — Gibt mit salzsaurem Hydroxylamin Äthylbromid, Äthylenbromid, Äthylamin und Äthylen.

N.N-Dijod-äthylamin, Äthyldijodamin $C_2H_5NI_2 = C_2H_5 \cdot NI_2$. *B.* Durch Einw. von Jod auf Äthylamin in wäßr. Lösung (WURTZ, *A. ch.* [3] **30**, 478; *A.* **76**, 328). — Schwarzblaue Flüssigkeit. Zersetzt sich bei der Destillation unter Jodabscheidung.

Schwefligsäure-mono-äthylamid, Äthylamin-N-sulfinsäure, N-Äthyl-thionamidsäure $C_2H_7O_2NS = C_2H_5 \cdot NH \cdot SO_2H$. *B.* Beim Einleiten von trocknem SO_2 in eine wasserfreie äther. Lösung von Äthylamin (MICHAELIS, STORBECK, *A.* **274**, 192). Durch Einw. von trocknem SO_2 auf wasserfreies Äthylamin bei —6° (SCHUMANN, *Z. a. Ch.* **23**, 58). — Gelbe, blättrig krystallinische Masse (SCH.). Weißer Niederschlag (M., ST.). Äußerst hygroskopisch, äußerst leicht löslich in Wasser und Alkohol (M., ST.; SCH.). — Zersetzt sich mit Wasser in Äthylamin, Schwefelsäure, schweflige Säure, Thioschwefelsäure, Trithionsäure und Pentathionsäure (SCH.).

Äthansulfonsäure-äthylamid $C_4H_{11}O_2NS = C_2H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylamin und Äthansulfonsäurechlorid (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* **5**. 277). — Flüssig. $Kp_{769,5}$: 272—273°. D^{15}: 1,154.

Äthansulfonsäure-diäthylamid $C_6H_{15}O_2NS = (C_2H_5)_2N \cdot SO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthansulfonsäurechlorid und Diäthylamin (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* **5**, 278). — Flüssig. $Kp_{770,7}$: 254°. D^{15}: 1,08. — Liefert mit Salpetersäure (D: 1,5) Äthansulfonsäurenitroäthylamid.

Schwefligsäure-bis-diäthylamid $C_8H_{20}ON_2S = [(C_2H_5)_2N]_2SO$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. $SOCl_2$ und 4 Mol.-Gew. Diäthylamin in äther. Lösung (MICHAELIS, SCHINDLER, *B.* **28**, 1016). — Hellgelbe, bald dunkel werdende Flüssigkeit. Kp_{27-28}: 118°. D^{15}: 0,9854. — Zerfällt mit Wasser und verd. Alkalien allmählich, mit Säuren sofort in SO_2 und Diäthylamin.

Schwefligsäure-äthylimid, Thionyläthylamin $C_2H_5ONS = C_2H_5 \cdot N{:}SO$. *B.* Man tröpfelt zu einer gut gekühlten ätherischen Lösung von Äthylamin eine Lösung von Thionylchlorid in Äther (MICHAELIS, STORBECK, *B.* **24**, 756). Aus Äthylamin und Thionylanilin in wasserfreiem Äther (M., ST., *A.* **274**, 188). — Farblose, stechend chlorkalkähnlich riechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Kp: 73° (M., ST., *B.* **24**, 756). — Zersetzt sich beim Stehen unter Bräunung (M., ST., *A.* **274**, 190). Wird durch Wasser schnell zu schwefligsaurem Äthylamin zersetzt (M., ST., *A.* **274**, 190).

Schwefelsäure-mono-äthylamid, Äthylamin-N-sulfonsäure, N-Äthyl-sulfamidsäure $C_2H_7O_3NS = C_2H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot OH$. *B.* Man leitet gasförmiges Äthylamin unter Kühlung auf SO_3 in dünner Schicht, läßt an feuchter Luft stehen, gibt Wasser hinzu und kocht mit $BaCO_3$ (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* **16**, 1265). — Nadeln. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Wird durch Aufkochen mit Wasser nicht zersetzt. Salpetrige Säure bewirkt Zersetzung. — $Ca(C_2H_6O_3NS)_2 + 2H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol; löslich in Äther. — $Ba(C_2H_6O_3NS)_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Schuppen. Sehr leicht löslich in Wasser. 1 Tl. wasserfreies Salz löst sich bei 18° in 74,2 Tln. 90%igem Alkohol. — $Pb(C_2H_6O_3NS)_2$ (bei 120°). Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Schwefelsäure-mono-diäthylamid, Diäthylamin-N-sulfonsäure, N.N-Diäthylsulfamidsäure $C_4H_{11}O_3NS = (C_2H_5)_2N \cdot SO_2 \cdot OH$. *B.* Man läßt Diäthylamin unter Kühlung auf dünne Schichten SO_3 wirken, behandelt mit Wasser und kocht mit Barytwasser (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* **16**, 1266). Entsteht neben Tri- und Tetraäthylammoniumchlorid durch Eintropfen einer absol.-äther. Lösung von Chlorsulfonsäureäthylester in absol.-äther. Diäthylaminlösung (unter Kühlung) und darauffolgenden Zusatz von Wasser (WILLCOX, *Am.* **32**, 460). — Prismen (aus Benzol). F: 89° (WIL.). — $Ba(C_4H_{10}O_3NS)_2 + 2H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser und 90%igem Alkohol, unlöslich in Äther (B., WIE.).

Diäthylamin-N-sulfonsäure-äthylester, N.N-Diäthyl-sulfamidsäure-äthylester $C_6H_{15}O_3NS = (C_2H_5)_2N \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von $NaO \cdot C_2H_5$ auf Diäthylamin-N-sulfonsäurechlorid in absol. Alkohol (WILLCOX, *Am.* **32**, 464). — Farbloses, angenehm riechendes Öl. Kp_{15}: 119°; Kp_{22}: 126°. Zersetzt sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck.

Diäthylamin-N-sulfonsäure-chlorid, N.N-Diäthyl-sulfamidsäure-chlorid $C_4H_{10}O_2NClS = (C_2H_5)_2N \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus Sulfurylchlorid und salzsaurem Diäthylamin (BEHREND, *A.* **222**, 134). — Gelbes Öl. Kp: 208°. Schwerer als Wasser. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol.

Schwefelsäure-dimethylamid-diäthylamid, N.N-Dimethyl-N'.N'-diäthyl-sulfamid $C_6H_{16}O_2N_2S = (C_2H_5)_2N \cdot SO_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus N.N-Dimethyl-sulfamidsäure-chlorid (S. 84) und Diäthylamin oder aus N.N-Diäthyl-sulfamidsäure-chlorid (s. o.) und Dimethylamin in Gegenwart von $CHCl_3$ (B., *A.* **222**, 125, 136). — Gelbes, aromatisch riechendes

Öl. Siedet unter teilweiser Zersetzung bei 229°. Verflüchtigt sich mit Wasser unter geringer Zersetzung. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol.

Schwefelsäure-bis-diäthylamid, N.N.N'.N'-Tetraäthyl-sulfamid $C_8H_{20}O_2N_2S$ = $[(C_2H_5)_2N]_2SO_2$. *B.* Aus N.N-Diäthyl-sulfamidsäure-chlorid und Diäthylamin bei 60° im geschlossenen Rohr (B., *A.* **222**, 135). — Gelbes, aromatisch riechendes Öl. Kp: 249—251°. Mit Wasserdampf flüchtig. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol.

„Anhydrotriäthylsulfamidsäure" $C_6H_{15}O_3NS = (C_2H_5)_3N\langle{}^{SO_2}_{O}$ (?) s. bei Triäthylamin, S. 101.

Molybdänsäure-mono-äthylamid $C_2H_7O_3NMo = C_2H_5 \cdot NH \cdot MoO_2 \cdot OH$. *B.* Aus Äthylamin und Molybdänylchlorid in Gegenwart von Chloroform (Fleck, Smith, *Z. a. Ch.* **7**, 353). — Weißes, wahrscheinlich $^1/_2$ Mol. H_2O enthaltendes Pulver. Wird an der Luft rötlich braun. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

Salpetrigsäure-diäthylamid, N-Nitroso-diäthylamin, Diäthylnitrosamin $C_4H_{10}ON_2 = (C_2H_5)_2N \cdot NO$. *B.* Man destilliert die neutrale Lösung eines Diäthylaminsalzes mit einer konz. Lösung von KNO_2 (Geuther, Kreutzhage, *A.* **128**, 151). Beim Erhitzen von Diäthylammoniumnitrat auf 170° (Franchimont, *R.* **2**, 95; Romburgh, *R.* **5**, 249). Aus Äthylamin und NOCl in äther. Lösung bei —15° bis —20° (Ssolonina, *Ж.* **30**, 431; *C.* **1898** II, 888). N-Nitroso-diäthylamin scheint auch (neben anderen Produkten) beim Erhitzen der wäßr. Lösung von salpetrigsaurem Äthylamin zu entstehen (vgl. Linnemann, *A.* **144**, 133; **161**, 48). Über Bildung aus Triäthylamin s. S. 100. — Schwach gelbliches, aromatisch riechendes, brennend schmeckendes Öl (G., K.). Kp: 176,9° (korr.) (G., K.). $D^{17,5}$: 0,951 (G., K.); $D_4^{19,9}$: 0,9431 (Brühl, *Ph. Ch.* **16**, 214). Löslich in Wasser (G., K.). $n_\alpha^{19,9}$: 1,43535; $n_D^{19,9}$: 1,43864; $n_\gamma^{19,9}$: 1,45422 (Br.). Absorptionsspektrum: Baly, Desch, *Soc.* **93**, 1759. — Reagiert bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 100° nicht mit H_2S, $NH_4 \cdot SH$, $FeSO_4$ oder $KHSO_4$ (Geuther, Schiele, *J.* **1871**, 695). Mit Natriumamalgam in Gegenwart von Wasser entstehen Diäthylamin und N_2O (G., Sch.). Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure führt zur Bildung von NH_3, Diäthylamin und asymm. Diäthylhydrazin (E. Fischer, *A.* **199**, 309). Zerfällt mit konz. Salzsäure in Diäthylamin und salpetrige Säure (G., K.). Mit trocknem HCl entstehen Diäthylammoniumchlorid und NOCl (G., Sch.). Sehr beständig gegen wäßr. Alkalien; alkoh. Kali liefert bei 140° NH_3 und $C_2H_5 \cdot NH_2$ (G., Sch.). Entwickelt mit P_2O_5 Äthylen (Michael, *B.* **14**, 2106). — Giftwirkung: Gibbs, Reichert, *Am.* **13**, 365.

N-Nitroso-N-äthyl-carbamidsäure-methylester, N-Nitroso-N-äthyl-urethylan $C_4H_8O_3N_2 = C_2H_5 \cdot N(NO) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einleiten von salpetriger Säure in eine wäßr. Lösung von N-Äthyl-carbamidsäure-methylester (Klobbie, *R.* **9**, 140). — Gelblichrote Flüssigkeit (K.). Kp_{12}: 56—58° (O. Schmidt, *Ph. Ch.* **58**, 524). D^{15}: 1,143 (K.); $D_4^{19,2}$: 1,1208 (O. Sch.). $n_D^{19,2}$: 1,43549 (O. Sch.).

N-Nitroso-N-äthyl-carbamidsäure-äthylester, N-Nitroso-N-äthyl-urethan $C_5H_{10}O_3N_2 = C_2H_5 \cdot N(NO) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *Darst.* Man leitet Salpetrigsäuredämpfe (aus HNO_3 + As_2O_3) unter Kühlung in ein Gemisch von N-Äthyl-urethan mit dem gleichen Volum Äther, bis die Flüssigkeit schmutziggrau gefärbt ist (v. Pechmann, *B.* **28**, 856; **31**, 2643). — Lachsrotes Öl. Kp_{36}: 86°; Kp_{42}: 90° (v. P., *B.* **31**, 2643). Kp_{15}: 69—70° (O. Schmidt, *B.* **36**, 2478; *Ph. Ch.* **58**, 520, 524). D_{15}^{15}: 1,0735 (v. P., *B.* **31**, 2643); $D_4^{16,9}$: 1,0885 (Brühl, *B.* **36**, 4294); D_4^{20}: 1,0707 (O. Sch.). $n_\alpha^{16,9}$: 1,43354; $n_D^{16,9}$: 1,43676; $n_\beta^{16,9}$: 1,44530 (Br.); n_α^{20}: 1,42916; n_D^{20}: 1,43223; n_γ^{20}: 1,45095 (O. Sch.). — Beim Erwärmen der äther. Lösung mit methylalkoholischer Kalilauge entsteht Diazoäthan (v. P., *B.* **31**, 2643). Mit Benzylamin entsteht unter Stickstoffentwicklung Benzylurethan (v. P., *B.* **31**, 2643).

N-Nitroso-N.N'-diäthyl-harnstoff $C_5H_{11}O_2N_3 = C_2H_5 \cdot N(NO) \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von salpetriger Säure auf N.N'-Diäthyl-harnstoff (Zotta, *A.* **179**, 102). — *Darst.* Man löst 50 g Diäthylharnstoff in 200 g Wasser und 35 g H_2SO_4, kühlt ab und setzt allmählich die theoretische Menge $NaNO_2$ hinzu. Der größte Teil des Nitrosodiäthylharnstoffs fällt als rotgelbes Öl aus; den Rest gewinnt man durch Ausschütteln mit Äther (E. Fischer, *A.* **199**, 284). — Gelbes Öl, bezw. Tafeln. F: ca. 5° (F.). Wenig löslich in Wasser (Z.). — Zersetzt sich schon unter 100° heftig unter Bildung von Äthylisocyanat, Stickstoff und Äthylen (Z.). Durch Reduktion mit Zink und Essigsäure entsteht 2.4-Diäthyl-semicarbazid (Syst. No. 387) (F.). Zersetzt sich heftig mit Kalilauge oder beim Erhitzen mit Wasser (Z.). Gibt

mit Phenol und Schwefelsäure die Nitrosoreaktion (F.). Verwendung zur Äthylierung von Phenolen: BAYER & Co., D. R. P. 189843; *C.* **1907** II, 2005.

Salpetersäure-äthylamid, N-Nitro-äthylamin $C_2H_6O_2N_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot NO_2$ s. **Äthylnitramin**, Syst. No. 395.

Salpetersäure-methyläthylamid, N-Nitro-methyläthylamin, Methyläthylnitramin $C_3H_8O_2N_2 = C_2H_5 \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus Methylnitramin, alkoh. Kali und Äthylbromid (FRANCHIMONT, *R.* **13**, 327). Aus Kalium-Äthylnitramin und Methyljodid (UMBGROVE, FR., *R.* **16**, 394). — Fast farblose Flüssigkeit. F: —30° (FR.). $Kp_{763,5}$: 195,8° (korr.) (FR.); Kp_{23}: 90,5° (U., FR.). D^{15}: 1,1012 (U., FR.); $D_4^{19,2}$: 1,0972 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 388). $n_\alpha^{19,2}$: 1,45326; $n_D^{19,2}$: 1,45711; $n_\gamma^{19,2}$: 1,47536 (B.). — Beim Kochen mit Kalilauge entstehen Äthylamin, HNO_2 und Ameisensäure (FR.; U., FR.).

Methyläthylisonitramin $C_3H_8O_2N_2 = C_2H_5 \cdot N_2O \cdot O \cdot CH_3$ s. bei Äthylnitramin, Syst. No. 395.

Salpetersäure-diäthylamid, N-Nitro-diäthylamin, Diäthylnitramin $C_4H_{10}O_2N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot NO_2$. *B.* Aus asymm. Diäthylharnstoff und höchst konz. Salpetersäure (FRANCHIMONT, *R.* **6**, 149 Anm.). Aus Kalium-Äthylnitramin und Äthyljodid in absol. Alkohol auf dem Wasserbad (UMBGROVE, FR., *R.* **16**, 396). — Fast farblose, schwach riechende Flüssigkeit. Kp_{757}: 206,5° (korr.) (FR.). Kp_{16}: 93° (U., FR.). D^{15}: 1,057 (U., FR.). — Wird durch 10%ige Kalilauge bei 150—160° im geschlossenen Gefäß unter Bildung von Äthylamin, salpetriger Säure und wahrscheinlich Acetaldehyd zersetzt, während siedende, verdünnte Kalilauge kaum angreift (U., FR.).

Diäthylisonitramin $C_4H_{10}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot N_2O \cdot O \cdot C_2H_5$ s. bei Äthylnitramin, Syst. No. 395.

N.N'-Dinitro-N.N'-diäthyl-oxamid $C_6H_{10}O_6N_4 = C_2H_5 \cdot N(NO_2) \cdot CO \cdot CO \cdot N(NO_2) \cdot C_2H_5$. *B.* Man bringt 5 g Diäthyloxamid in kleinen Portionen zu 20 ccm absoluter Salpetersäure und überläßt das Gemisch einige Tage sich selbst (UMBGROVE, FRANCHIMONT, *R.* **16**, 386). — Krystalle (aus Alkohol). F: 35°. Leicht löslich in Äther, schwer in kaltem Alkohol. — Wird durch NH_3 in Oxamid und die NH_3-Verbindung des Äthylnitramins gespalten.

Äthansulfonsäure-[N-nitro-äthylamid] $C_4H_{10}O_4N_2S = C_2H_5 \cdot N(NO_2) \cdot SO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1 Tl. Äthansulfonsäureäthylamid und 5 Tln. Salpetersäure (D: 1,5), desgleichen aus Äthansulfonsäurediäthylamid (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* **5**, 280). — Krystalle. F: 19—20°. Mit Wasserdampf flüchtig. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser.

Phosphorigsäure-dichlorid-äthylamid, „Äthylamin-N-chlorphosphin" $C_2H_6NCl_2P = C_2H_5 \cdot NH \cdot PCl_2$. *B.* Aus Äthylamin und PCl_3 in Petroläther unter Kühlung (MICHAELIS, *A.* **326**, 150). — Farblose Flüssigkeit. Riecht stechend und zugleich aromatisch. Kp_{11}: 92°; Kp: 222—225° (geringe Zers.). Sinkt in kaltem Wasser unter und wird allmählich davon zersetzt.

Phosphorigsäure-äthylester-chlorid-diäthylamid, „Diäthylamin-N-äthoxylchlorphosphin" $C_6H_{15}ONClP = (C_2H_5)_2N \cdot PCl \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Diäthylamin und 1 Mol.-Gew. Äthylphosphorigsäuredichlorid $C_2H_5 \cdot O \cdot PCl_2$ in Äther unter Kühlung (MICHAELIS, MOTTEK, *A.* **326**, 155). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{13}: 90—92°. — Wird schon durch kaltes Wasser leicht zersetzt. Liefert beim Erhitzen auf 170—190° neben Äthylchlorid und rotem Phosphor trimolekulares Metaphosphorsäurediäthylamid (S. 131).

Phosphorigsäure-dichlorid-diäthylamid, „Diäthylamin-N-chlorphosphin" $C_4H_{10}NCl_2P = (C_2H_5)_2N \cdot PCl_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von 30 g Diäthylamin in 33 g PCl_3 unter Kühlung (MICHAELIS, LUXEMBOURG, *B.* **29**, 711; M., SCHALLHORN, *A.* **326**, 154). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 189°; Kp_{14}: 72—75° (M., L.). D^{15}: 1,196 (M., L.). — Liefert beim Erhitzen mit Schwefel auf 130° Thiophosphorsäuredichloriddiäthylamid (M., SCH.). Reagiert auf Diäthylamin weiter unter Bildung von $[(C_2H_5)_2N]_3P$ (MICHAELIS, *A.* **326**, 169).

Phosphorigsäure-äthylester-bis-diäthylamid, „sekundäres Diäthylamin-N-äthoxylphosphin", „Äthoxylbisdiäthylaminphosphin" $C_{10}H_{25}ON_2P = [(C_2H_5)_2N]_2P \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 15 g Äthylphosphorigsäuredichlorid in 60 g Äther und 30 g Diäthylamin in 200 g Äther (Ausbeute ca. 14 g) (MICHAELIS, MOTTEK, *A.* **326**, 161). — Farblose, phosphinartig riechende Flüssigkeit. Kp_{28}: 105—108°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform. Leicht löslich in verd. Säuren. — Zersetzt sich beim Erwärmen der sauren Lösung in Diäthylamin, Alkohol und phosphorige Säure. Reagiert mit Schwefel unter Bildung von Thiophosphorsäure-äthylester-bis-diäthylamid. Mit Methyljodid entsteht das Jodmethylat $[(C_2H_5)_2N]_2P(O \cdot C_2H_5)(CH_3)I$.

Phosphorigsäure-tris-diäthylamid, „Diäthylamin-N-phosphin" $C_{12}H_{30}N_3P = [(C_2H_5)_2N]_3P$. *B.* Aus 6 Mol.-Gew. Diäthylamin und 1 Mol.-Gew. PCl_3 oder aus 4 Mol.-Gew. Diäthylamin und 1 Mol.-Gew. $(C_2H_5)_2N \cdot PCl_2$ (MICHAELIS, *A.* **326**, 169). — Farblose Flüssigkeit.

Kp_{10}: 80—90°; Kp: 245—246° (geringe Zers.). — Verbindet sich leicht mit Sauerstoff, Schwefel und Methyljodid.

Phosphorsäure-dichlorid-äthylamid, „Äthylamin-N-oxychlorphosphin" $C_2H_6ONCl_2P = C_2H_5\cdot NH\cdot POCl_2$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von 8 g Äthylammoniumchlorid mit 30 g $POCl_3$ (MICHAELIS, *A.* **326**, 172). — Stechend riechende Flüssigkeit. Kp_{22}: 140°. — Wird durch kaltes Wasser allmählich zersetzt.

Thiophosphorsäure-O.O-diäthylester-äthylamid $C_6H_{16}O_2NSP = C_2H_5\cdot NH\cdot PS(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Thiophosphorsäure-dichlorid-äthylamid und Natriumäthylat in Alkohol (MICHAELIS, MENTZEL, MÜLLER, *A.* **326**, 203). — Farblose Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch. Kp_{12}: 94°.

Thiophosphorsäure-dichlorid-äthylamid, „Äthylamin-N-sulfochlorphosphin" $C_2H_6NCl_2SP = C_2H_5\cdot NH\cdot PSCl_2$. *B.* Aus 10 g Äthylamin und 16 g Phosphorsulfochlorid in wasserfreiem Äther unter Kühlung (MI., ME., MÜ., *A.* **326**, 202). — Farblose, zugleich lauch- und campherähnlich riechende Flüssigkeit. Kp: 216°; Kp_9: 105°; Kp_{20}: 115°.

Thiophosphorsäure-tris-äthylamid, „tertiäres Äthylamin-N-phosphinsulfid" $C_6H_{18}N_3SP = (C_2H_5\cdot NH)_3PS$. *B.* Aus 6,3 g Phosphorsulfochlorid und 10 g Äthylamin in Äther unter Kühlung (MICHAELIS, MÜLLER, *A.* **326**, 206). — Krystalle (aus Äther). F: 68°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, etwas löslich in heißem Wasser. Beständig gegen Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien.

Trimolekulares Metaphosphorsäure-diäthylamid, trimolekulares „Phosphinodiäthylamin" $C_{12}H_{30}O_6N_3P_3 = [(C_2H_5)_2N\cdot PO_2]_3 = \begin{matrix} OP[N(C_2H_5)_2]-O-PO[N(C_2H_5)_2] \\ \dot{O}\cdot PO[N(C_2H_5)_2]\cdot \dot{O} \end{matrix}$. *B.* Aus Phosphorsäure-äthylester-chlorid-diäthylamid beim Erhitzen, neben Äthylchlorid (MICHAELIS, RATZLAFF, *A.* **326**, 190). — Nädelchen. F: 103°. Löslich in Alkohol, Äther und warmem Benzol. — Wird von Wasser langsam, von verd. Säuren rasch in Phosphorsäure und Aminsalz zersetzt. Gibt mit Phosphorpentachlorid Phosphorsäuredichlorid-diäthylamid, mit alkoh. Ammoniak Phosphorsäure-amid-diäthylamid.

Phosphorsäure-diäthylester-diäthylamid $C_8H_{20}O_3NP = (C_2H_5)_2N\cdot PO(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Phosphorsäuredichlorid-diäthylamid und $NaO\cdot C_2H_5$ in absol. Alkohol (MICHAELIS, *A.* **326**, 182). — Farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp_{25}: 114—117°; Kp: 218—220°.

Phosphorsäure-äthylester-chlorid-diäthylamid, „Diäthylamin-N-äthoxyloxychlorphosphin" $C_6H_{15}O_2NClP = (C_2H_5)_2N\cdot PO(Cl)O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phosphorsäureäthylesterdichlorid und Diäthylamin in Äther unter Kühlung (MICHAELIS, RATZLAFF, *A.* **326**, 189). — Farblose, stark pfefferartig riechende Flüssigkeit. Kp_{18}: 113°. — Beständig gegen kaltes Wasser. Zersetzt sich beim Erhitzen in Äthylchlorid und trimolekulares Metaphosphorsäurediäthylamid.

Phosphorsäure-dichlorid-diäthylamid, „Diäthylamin-N-oxychlorphosphin" $C_4H_{10}ONCl_2P = (C_2H_5)_2N\cdot POCl_2$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Diäthylamin und 1 Mol.-Gew. $POCl_3$ in Äther unter Kühlung (MICHAELIS, LUXEMBOURG, *B.* **29**, 712; M., *A.* **326**, 181). Durch Erhitzen von 5 g Diäthylammoniumchlorid mit 20 g $POCl_3$ (M., *A.* **326**, 181). Durch 2-stündiges Erhitzen des trimolekularen Metaphosphorsäurediäthylamids mit PCl_5 auf 130° im geschlossenen Rohr (M., *A.* **326**, 191). — Farblose, stark nach Campher riechende Flüssigkeit (M., L.). Kp_{15}: 100° (M., L.); Kp: 220° (M., *A.* **326**, 181). — Reagiert beim Erhitzen mit überschüssigem Diäthylamin unter Bildung von $[(C_2H_5)_2N]_3PO$ (M., WERNER, *A.* **326**, 200).

Orthophosphorsäure-tetrachlorid-diäthylamid $C_4H_{10}NCl_4P = (C_2H_5)_2N\cdot PCl_4$. — Verbindung mit Phosphorpentachlorid $C_4H_{10}NCl_4P + PCl_5$. *B.* Aus salzsaurem Diäthylamin und PCl_5 in Chloroform auf dem Wasserbad (MICHAELIS, *A.* **326**, 160). Weiße Krystalle. Zersetzt sich bei 232—233°.

Phosphorsäure-amid-diäthylamid, N.N-Diäthyl-phosphorsäurediamid $C_4H_{13}O_2N_2P = (C_2H_5)_2N\cdot PO(OH)(NH_2)$. *B.* Aus dem trimolekularen Metaphosphorsäurediäthylamid mit alkoh. Ammoniak (MICHAELIS, RATZLAFF, *A.* **326**, 191). — Nädelchen. F: 144°. Löslich in Wasser und Alkohol.

Phosphorsäure-äthylester-bis-diäthylamid, „sekundärer Diäthylamin-N-phosphinsäureäthylester" $C_{10}H_{25}O_2N_2P = [(C_2H_5)_2N]_2PO\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phosphorsäureäthylesterdichlorid und Diäthylamin (MICHAELIS, RATZLAFF, *A.* **326**, 195). — Farblose, angenehm nach Pfefferminzöl riechende Flüssigkeit. Kp_{15}: 140°. Löslich in Alkohol, Äther, Wasser. Wird aus der wäßr. Lösung durch Salze wieder abgeschieden. — Salzsäure zersetzt bereits in der Kälte.

Phosphorsäure-tris-diäthylamid, „tertiäres Diäthylamin-N-phosphinoxyd" $C_{12}H_{30}ON_3P = [(C_2H_5)_2N]_3PO$. *B.* Durch Erhitzen von $(C_2H_5)_2N\cdot POCl_2$ mit überschüssigem Diäthylamin im geschlossenen Rohr (MICHAELIS, WERNER, *A.* **326**, 200). — Aromatisch riechendes farbloses Öl. Auch im Vakuum nicht unzersetzt destillierbar.

Thiophosphorsäure-O.O-diäthylester-diäthylamid $C_8H_{20}O_2NSP = (C_2H_5)_2N\cdot PS(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Thiophosphorsäure-dichlorid-diäthylamid und Natriumäthylat in absol. Alkohol (MICHAELIS, HÜLSBERG, *A.* **326**, 211). — Sehr beständige, farblose Flüssigkeit von aromatischem Geruch. Kp_{20}: 110°. D^{15}: 1,0056.

Thiophosphorsäure-dichlorid-diäthylamid, „Diäthylamin-N-sulfochlorphosphin" $C_4H_{10}NCl_2SP = (C_2H_5)_2N\cdot PSCl_2$. *B.* Bei kurzem Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Diäthylamin mit 1 Mol.-Gew. $PSCl_3$ auf 100—120° (MICHAELIS, LUXEMBOURG, *B.* **29**, 713; M., HÜLSBERG, *A.* **326**, 211). — Intensiv campherartig riechende Flüssigkeit. Kp_{14}: 107° (M., H.). D^{15}: 1,105 (M., L.; M., H.). Unzersetzt flüchtig mit Wasserdampf.

Thiophosphorsäure-dibromid-diäthylamid, „Diäthylamin-N-sulfobromphosphin" $C_4H_{10}NBr_2SP = (C_2H_5)_2N\cdot PSBr_2$. *B.* Durch Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Diäthylamin mit 1 Mol.-Gew. $PSBr_3$ (MICHAELIS, PAPE, *A.* **326**, 216). — Hellgelbe, aromatisch campherartig riechende Flüssigkeit.

Thiophosphorsäure-O-äthylester-bis-diäthylamid $C_{10}H_{25}ON_2SP = [(C_2H_5)_2N]_2PS\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Phosphorigsäureäthylester-bis-diäthylamid mit Schwefel im geschlossenen Rohr auf 125° (MICHAELIS, MOTTEK, *A.* **326**, 162). — Gelbes, sehr unangenehm riechendes Öl. Kp_{vac}: 149—151°. Sehr beständig gegen Wasser und verd. Säuren.

Thiophosphorsäure-tris-diäthylamid, „tertiäres Diäthylamin-N-phosphinsulfid" $C_{12}H_{30}N_3SP = [(C_2H_5)_2N]_3PS$. *B.* Aus Thiophosphorsäuredichlorid-diäthylamid mit überschüssigem Diäthylamin im geschlossenen Rohr bei 120—130° (MICHAELIS, STEINKOPF, *A.* **326**, 218). Durch Erhitzen von Phosphorigsäure-tris-diäthylamid mit Schwefel. — Farbloses aromatisch riechendes Öl.

Orthokieselsäure-tetrakis-äthylamid, Siliciumtetraäthylamin $C_8H_{24}N_4Si = (C_2H_5\cdot NH)_4Si$. *B.* Aus 9 g Siliciumtetrachlorid und 20 g Äthylamin in Petroläther unter Kühlung (LENGFELD, *Am.* **21**, 536). — Farbloses Öl. Kp_{20}: 102°. Löslich in den meisten organischen Solvenzien. Wird durch Wasser zersetzt.

Orthokieselsäure-trichlorid-diäthylamid, „Diäthylamin-N-chlorsilicin" $C_4H_{10}NCl_3Si = (C_2H_5)_2N\cdot SiCl_3$. *B.* Aus $SiCl_4$ und 2 Mol.-Gew. Diäthylamin (MICHAELIS, LUXEMBOURG, *B.* **29**, 714). — Stechend riechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Kp_{80}: 104°.

Borsäure-dichlorid-diäthylamid, „Diäthylamin-N-chlorborin" $C_4H_{10}NCl_2B = (C_2H_5)_2N\cdot BCl_2$. *B.* Aus Diäthylamin und Bortrichlorid unter Kühlung (MICHAELIS, LUXEMBOURG, *B.* **29**, 715). — An der Luft stark rauchende Flüssigkeit. Kp: 140—144°. Wird durch Wasser sofort zersetzt.

C-Substitutionsprodukte des Äthylamins.

2.2-Difluor-1-amino-äthan, β.β-Difluor-äthylamin $C_2H_5NF_2 = CHF_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Entsteht neben Bis-[β.β-difluor-äthyl]-amin aus 2.2-Difluor-1-brom-äthan durch Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 125—145° (SWARTS, *C.* **1904** II, 944). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{757}: 67,5—67,8°; $D^{11,9}$: 1,17576; mischbar mit Wasser in allen Verhältnissen; $n_\alpha^{11,9}$: 1,34701 (S., *C.* **1904** II, 944). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 326,01 Cal., bei konstantem Vol.: 325,582 Cal. (S., *C.* **1909** I, 1977; *R.* **28**, 147). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,34\times 10^{-7}$ (S., *C.* **1904** II, 945). — $C_2H_5NF_2 + HCl$. Krystalle (aus Wasser). F: 183°. Leicht löslich in Wasser und siedendem absol. Alkohol, ziemlich schwer in kaltem absol. Alkohol, fast unlöslich in Äther (S., *C.* **1904** II, 945). — $2\,C_2H_5NF_2 + H_2SO_4$. Tafelförmige Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (S., *C.* **1904** II, 945). — Oxalat $2\,C_2H_5NF_2 + C_2H_2O_4$. Leicht lösliche Krystalle (S., *C.* **1904** II, 945). — Platinsalz. Braune Krystalle. Leicht löslich in Wasser (S., *C.* **1904** II, 945).

Bis-[β.β-difluor-äthyl]-amin $C_4H_7NF_4 = (CHF_2\cdot CH_2)_2NH$. *B.* Entsteht neben β.β-Difluor-äthylamin aus 2.2-Difluor-1-brom-äthan durch Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 125—145° (SWARTS, *C.* **1904** II, 944). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{755}: 124,4°; $D^{16,5}$: 1,30412; ziemlich schwer löslich in Wasser; $n_\alpha^{16,5}$: 1,34904 (S., *C.* **1904** II, 945). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 566,04 Cal., bei konstantem Volum: 565,60 Cal. (S., *C.* **1909** I, 1977; *R.* **28**, 147). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,505\times 10^{-10}$ (S., *C.* **1904** II, 945). — Das Hydrochlorid gibt beim Erhitzen in alkoh. Lösung auf eine 150° übersteigende Temperatur Äthyl-bis-[β.β-difluor-äthyl]-amin und Diäthyläther (S., *C.* **1904** II, 1377). — $C_4H_7NF_4 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 171°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (S., *C.* **1904** II, 945). —

$2C_4H_7NF_4 + H_2SO_4$. Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol (S., *C.* **1904** II, 945). — Oxalat. Krystalle. Unlöslich in Alkohol, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (S., *C.* **1904** II, 945).

Äthyl-bis-[β.β-difluor-äthyl]-amin $C_6H_{11}NF_4 = (CHF_2 \cdot CH_2)_2N \cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht neben den beiden vorhergehenden Verbindungen und Diäthyläther beim Erhitzen von 2.2-Difluor-1-brom-äthan mit 1 Mol.-Gew. alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 160° bis 170° (Swarts, *C.* **1904** II, 1377). — Farblose Flüssigkeit von chloracetalartigem Geruch. Kp_{754}: 137°. D^{16}: 1,4941. Fast unlöslich in Wasser. Sehr schwache Base. — Hydrochlorid. Zerfließliche Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

N-[β.β-Difluor-äthyl]-carbamidsäure-äthylester, N-[β.β-Difluor-äthyl]-urethan $C_5H_9O_2NF_2 = CHF_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus β.β-Difluor-äthylamin und Chlorameisensäureäthylester in Wasser oder Äther (Swarts, *C.* **1904** II, 944). — Weiße Blättchen (aus Petroläther). F: 37,6°. Kp: 184—185,5°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. — Wird durch HNO_3 in β.β-Difluor-äthylnitramin (Syst. No. 395) verwandelt.

N-Nitroso-bis-[β.β-difluor-äthyl]-amin, Bis-[β.β-difluor-äthyl]-nitrosamin $C_4H_6ON_2F_4 = (CHF_2 \cdot CH_2)_2N \cdot NO$. *B.* Aus Bis-[β.β-difluor-äthyl]-amin und salpetriger Säure (Swarts, *C.* **1904** II, 944). — Blaßgelbe Flüssigkeit. Kp_{755}: 178,6°. $D^{16.5}$: 1,4490.

β.β-Difluor-äthylnitramin $C_2H_4O_2N_2F_2 = CHF_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NO_2$ s. Syst. No. 395.

2-Chlor-1-amino-äthan, β-Chlor-äthylamin $C_2H_6NCl = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei mehrstündigem Erhitzen von N-[β-Oxy-äthyl]-phthalimid (Gabriel, *B.* **21**, 573) oder N-[β-Chlor-äthyl]-phthalimid (Seitz, *B.* **24**, 2626) mit rauchender Salzsäure auf 180—200°; man verdünnt das Produkt mit kaltem Wasser, filtriert von der Phthalsäure ab und dampft auf dem Wasserbade zum Sirup ein, der beim Erkalten zu Krystallen des Hydrochlorids erstarrt (G., *B.* **21**, 573; S.). Das Hydrochlorid entsteht auch beim Eindampfen von Äthylenimin (Syst. No. 3035) mit stark überschüssiger Salzsäure (G., *B.* **21**, 1053). Man zersetzt das Hydrochlorid durch Kalilauge (G., *B.* **21**, 574). — Öl von widerwärtigem Amingeruch (G., *B.* **21**, 574). — $C_2H_6NCl + HCl$. Krystalle (aus Amylalkohol). F: 119—123°. Sehr hygroskopisch; zerfließt an der Luft. Sehr leicht löslich in allen üblichen Lösungsmitteln, etwas schwerer in Amylalkohol (S.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — $2C_2H_6NCl + 2HCl + PtCl_4$. Mikroskopische, orangefarbene, sechsseitige Blättchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und konz. Salzsäure (G., *B.* **21**, 573).

2-Chlor-1-methylamino-äthan, Methyl-[β-chlor-äthyl]-amin $C_3H_8NCl = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$. — Hydrochlorid $C_3H_8NCl + HCl$. *B.* Beim Erhitzen von N-Methyl-N-β-naphthoxäthyl-p-toluolsulfonsäureamid $C_7H_7 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_{10}H_7$ mit rauchender Salzsäure auf 170° (Marckwald, Frobenius, *B.* **34**, 3548). Durch Erhitzen von Methyl-[β-oxy-äthyl]-amin mit rauchender Salzsäure auf 160—170° (Knorr, G. Meyer, *B.* **38**, 3133). Beim Eindampfen der salzsauren Lösung von N-Methyl-äthylenimin (Ma., Fr., *B.* **34**, 3553). F: 108—112° (Ma., Fr.). Schwer löslich in kaltem Aceton (Ma., Fr.). Beim Erhitzen mit Wasser und etwas Salzsäure auf 150° entsteht salzsaures Methyl-[β-oxy-äthyl]-amin (Ma., Fr.). Beim Destillieren mit Natronlauge werden N-Methyl-äthylenimin und N.N'-Dimethyl-piperazin gebildet (Ma., Fr.; Kn., *B.* **37**, 3513; Kn., Hörlein, Roth, *B.* **38**, 3136). Beim Erhitzen mit absol. Alkohol auf 160° entsteht Äthyl-[β-methylamino-äthyl]-äther; bei Anwendung von Natriumäthylatlösung erhält man außerdem N-Methyl-äthylenimin und N.N'-Dimethyl-piperazin (Kn., Me.). Beim Erhitzen mit Natriumrhodanid in wäßr. Lösung entsteht salzsaures 2-Imino-3-methyl-thiazolidin (Syst. No. 4271) (Ma., Fr.). — $C_3H_8NCl + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 126° (Kn., Me.). — $2C_3H_8NCl + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus heißem Alkohol). F: 219°. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol (Ma., Fr.). — Wismutjodiddoppelsalz. Purpurfarbene Säulen von hexagonaler Form (aus verd. Lösungen). F: 208° (Kn., Me.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

2-Chlor-1-dimethylamino-äthan, Dimethyl-[β-chlor-äthyl]-amin $C_4H_{10}NCl = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch 12-stündiges Erhitzen von salzsaurem Dimethyl-[β-oxy-äthyl]-amin mit der 4—5-fachen Menge rauchender Salzsäure auf 170—180° (Knorr, *B.* **37**, 3508, 3511). Bei der Spaltung von α-Methylmorphimethin mit Chlorwasserstoff (Kn., *B.* **37**, 3495). — Öl. Kp_{750}: 109—110° (Kn., *B.* **37**, 3511). — Geht durch Selbstpolymerisation beim Aufbewahren für sich oder in wäßr. Lösung in N.N.N'.N'-Tetramethyl-piperazinium-dichlorid $(CH_3)_2N(Cl) < \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} > N(Cl)(CH_3)_2$ über (Kn., *B.* **37**, 3507, 3512). Liefert beim Kochen mit Alkalien infolge Zerfalls von intermediär gebildeter N.N.N'.N'-Tetramethyl-piperazinium-Verbindung N.N.N'.N'-Tetramethyläthylendiamin, Acetylen und Dimethyl-[β-oxy-äthyl]-amin (Kn., *B.* **37**, 3507, 3509, 3512). — $C_4H_{10}NCl + HCl$. Prismen (aus absol. Alkohol). Schmilzt bei 201° unter Dunkelfärbung (Kn., *B.* **37**, 3508). — $C_4H_{10}NCl +$

$HCl + AuCl_3$. Prismen (aus verd. Salzsäure). Schmilzt nach vorangehendem Sintern gegen 140° (KN., *B.* **37**, 3508).

Trimethyl-[β-chlor-äthyl]-ammoniumchlorid $C_5H_{13}NCl_2 = CH_2Cl\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3Cl$. *B.* Aus Cholin beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid (E. SCHMIDT, WAGNER, *A.* **337**, 56). — Leicht lösliche Masse. — $C_5H_{13}ClN\cdot Cl + AuCl_3$. Nadeln. F: 239°. Schwer löslich in Wasser. — $2C_5H_{13}ClN\cdot Cl + PtCl_4$. Oktaederähnliche Krystalle. Schmilzt nicht bis 250°.

2-Brom-1-amino-äthan, β-Brom-äthylamin $C_2H_6NBr = CH_2Br\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrobromid entsteht durch Erhitzen von N-[β-Brom-äthyl]-phthalimid mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) und Eisessig im geschlossenen Rohr auf 170°; man verdünnt das Reaktionsprodukt mit kaltem Wasser, verdunstet die filtrierte Lösung und krystallisiert das gewonnene Hydrobromid aus 15—20 ccm heißem absol. Alkohol um (GABRIEL, *B.* **21**, 567; G., STELZNER, *B.* **28**, 2929). Das Hydrobromid entsteht auch beim Eindampfen von Äthylenimin (Syst. No. 3035) mit stark überschüssiger Bromwasserstoffsäure (G., *B.* **21**, 1054). Man scheidet aus dem Hydrobromid die freie Base durch 33%ige Kalilauge ab (G., *B.* **21**, 567; **22**, 1139). — Öl. Löslich in Benzol (G., *B.* **22**, 1140). Sehr unbeständig. Liefert beim Stehen mit 33%iger Kalilauge Äthylenimin (G., ST.; vgl. G., *B.* **21**, 2665) und ein anderes basisches Produkt (G., ST.; vgl. G., *B.* **21**, 574, 1053, 2665; **38**, 3411). Bei Behandlung des Hydrobromids mit Ag_2O und Wasser entsteht Äthylenimin (G., *B.* **21**, 1049). Beim Kochen des Hydrobromids mit Ag_2CO_3 entsteht Oxazolidon-(2) $\begin{matrix}CH_2\cdot O\\ \vdots \\ CH_2\cdot NH\end{matrix}\!\!>\!CO$ (Syst. No. 4271) (G., *B.* **21**, 568). Mit $AgNO_3$ entsteht salpetersaures β-Oxy-äthylamin (G., *B.* **21**, 2666); mit Ag_2SO_4 entsteht β-Amino-äthylschwefelsäure $HO_3S\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ (G., *B.* **21**, 2666). Beim Eindampfen mit KCNO entsteht Oxazolidon-(2)-imid $\begin{matrix}CH_2-O\\ \vdots \\ CH_2\cdot NH\end{matrix}\!\!>\!C:NH$ (Syst. No. 4271) (G., *B.* **22**, 1150). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht 2-Methyl-oxazolin $\begin{matrix}CH_2\cdot O\\ \vdots \\ CH_2\cdot N\end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_3$ (G., HEYMANN, *B.* **23**, 2502). Bei der Einw. von CS_2 in Gegenwart von Natronlauge und Alkohol bildet sich 2-Mercapto-thiazolin (Syst. No. 4271) (G., *B.* **22**, 1152). Mit Benzoylchlorid und Natronlauge entsteht N-[β-Brom-äthyl]-benzamid (G., *B.* **22**, 2222). — $C_2H_6NBr + HBr$. Spitze rhombenförmige Krystalle. F: 155—160°. Leicht löslich in Wasser (G., *B.* **21**, 567). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

2-Brom-1-methylamino-äthan, Methyl-[β-brom-äthyl]-amin $C_3H_8NBr = CH_2Br\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$. — Hydrobromid $C_3H_8NBr + HBr$. *B.* Man erhitzt N-Methyl-N-[β-brom-äthyl]-p-toluolsulfonsäureamid mit konz. Bromwasserstoffsäure auf 160° (MARCKWALD, FROBENIUS, *B.* **34**, 3547). Beim Erhitzen von Methyl-[β-oxy-äthyl]-amin mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) auf 160° (KNORR, G. MEYER, *B.* **38**, 3133). Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei ca. 80° unter Sintern (KN., ME.). Beim Erhitzen mit Natriumäthylatlösung auf 160° entstehen Äthyl-[β-methylamino-äthyl]-äther, N-Methyl-äthylenimin und N.N'-Dimethyl-piperazin; beim Erhitzen mit absol. Alkohol auf 160° entsteht nur das erste Produkt (KN., ME.). — $2C_3H_8NBr + 2HCl + PtCl_4$. Dunkelrote Krystalle (aus Wasser). F: 202—203°. Schwer löslich in Alkohol (MA., FR.). — Pikrat s. Syst. No. 523.

Trimethyl-[β-brom-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_5H_{14}ONBr = CH_2Br\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Jodid $C_5H_{13}BrN\cdot I$ entsteht aus β-Brom-äthylamin und Methyljodid in Benzol (GABRIEL, *B.* **22**, 1140). Das Bromid entsteht aus Äthylenbromid und Trimethylamin bei 40—50° (A. W. HOFMANN, *C. r.* **47**, 558; *A. ch.* [3] **54**, 356; *J.* **1858**, 338). Aus Cholinchlorid und Brom bei 6-stündigem Erhitzen auf 120—130° (E. SCHMIDT, WAGNER, *A.* **337**, 52). — *Darst.* des Bromids: Man leitet aus 20 ccm wäßr. 33%iger Trimethylaminlösung entwickelte, über Ätzkalk getrocknete Trimethylamindämpfe in 500 g auf 110—120° erhitztes Äthylenbromid (KRÜGER, BERGELL, *B.* **36**, 2902).

Salze. $C_5H_{13}BrN\cdot Br$. Monoklin-prismatische (HÖFINGHOFF, *A.* **267**, 269; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 194) Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 230° (BODE, *A.* **267**, 268). Äußerst leicht löslich in heißem, weniger in kaltem absol. Alkohol, unlöslich in Äther (A. W. HOFM., *J.* **1858**, 338). Läßt sich durch Wasserstoff in statu nascendi nicht reduzieren (SCH., W., *A.* **337**, 77). Durch Silbernitrat wird in der Kälte oder bei kürzerem Kochen nur ein Atom Brom ausgewechselt (A. W. HOFM., *C. r.* **47**, 559; *A. ch.* [3] **54**, 358; *J.* **1858**, 338). Kocht man tagelang mit wäßr. Silbernitratlösung, so entsteht Cholin (BODE). Beim Erhitzen mit Silbernitrat in alkoh. Lösung entsteht der Salpetersäureester des Cholins (SCH., W., *A.* **337**, 80). Beim Erhitzen mit Silbersulfat in wäßr. Lösung entsteht das innere Salz der Cholinschwefelsäure $O\cdot SO_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3$ (mit Ringschluss von O zu N) (SCH., W., *A.* **337**, 78). Geht bei 4-stdg. Erhitzen seiner wäßr. Lösung auf 160° in das Bromid des Cholins über (KR., BE.).

Liefert mit alkoh. Kalilauge bei 120° Cholin und Neurin (LUCIUS, *Ar.* **245**, 247). Durch Ag_2O wird Neurin gebildet (A. W. HOFM., *C. r.* **47**, 559; *A. ch.* [3] **54**, 359; *J.* **1858**, 339). Die Einw. von Ammoniak führt zu Neurinbromid (A. W. HOFM., *C. r.* **49**, 883; *J.* **1859**, 376). — $C_5H_{13}BrN \cdot Br + 2Br$. Goldgelbe Blättchen. F: 147—148°. Unlöslich in kaltem Alkohol (BODE). — $C_5H_{13}BrN \cdot I$. *B.* Aus dem Bromid beim Lösen in heißer Jodwasserstoffsäure (BAEYER, *A.* **140**, 312). Kochsalzähnliche Krystalle (aus Wasser) (GABRIEL, *B.* **22**, 1140). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — $C_5H_{13}BrN \cdot Cl + AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln (A. W. HOFM., *C. r.* **47**, 559; *A. ch.* [3] **54**, 359; *J.* **1858**, 338). F: 217° (BODE), 222—223° (SCH., W., *A.* **337**, 53). Schwer löslich in kaltem Wasser (SCH., W.). — $2C_5H_{13}BrN \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Oktaeder (A. W. HOFM., *C. r.* **47**, 559; *A. ch.* [3] **54**, 359; *J.* **1858**, 338). F: 248—249° (Zers.) (BODE; LUCIUS), 240° (SCH., W., *A.* **337**, 53). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (A. W. HOFM.).

Bis-[β-brom-äthyl]-amin $C_4H_9NBr_2 = (CH_2Br \cdot CH_2)_2NH$. *B.* Aus Bis-[β-phenoxy-äthyl]-amin durch 6-stündiges Erhitzen mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 150° (GABRIEL, ESCHENBACH, *B.* **30**, 810). — Längeres Digerieren mit $AgNO_3$ führt zu salpetersaurem Bis-[β-oxy-äthyl]-amin. — $C_4H_9NBr_2 + HBr$. Krystalle. F: 199—200°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in warmem Alkohol. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — $3C_4H_9NBr_2 + 3HI + 2BiI_3$. Rubinrote Nadeln. F: 164—165°. — $2C_4H_9NBr_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Nadeln. Sintert bei 209°, schmilzt bei 222°.

Triäthyl-[β-brom-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_8H_{20}ONBr = CH_2Br \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_3 \cdot OH$. — Salze. $C_8H_{19}BrN \cdot Br$. *B.* Aus Triäthylamin und Äthylenbromid (A. W. HOFMANN, *C. r.* **49**, 883; *J.* **1859**, 376), neben Äthylen-bis-[triäthylammoniumbromid] (LUCIUS, *Ar.* **245**, 251). Nädelchen. F: 241—242° (L.). Leicht löslich in Wasser und absol. Alkohol (L.). Geht beim Behandeln mit Ammoniak bezw. alkoh. Kalilauge in die Triäthyl-vinyl-ammonium-Verbindung über (H.; L.). — $2C_8H_{19}BrN \cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle. F: 237—238° (Zers.). Schwer löslich in Wasser (L.).

Oxalsäure-äthylester-[β-brom-äthylamid], N-[β-Brom-äthyl]-oxamäthan $C_6H_{10}O_3NBr = CH_2Br \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Schütteln einer alkal. β-Brom-äthylamin-Lösung mit Oxalester (GABRIEL, *B.* **38**, 2413). — Nadeln (aus viel Petroläther). F: 61°. Im Vakuum unzersetzt destillierbar.

Bernsteinsäure-mono-[β-brom-äthylamid], N-[β-Brom-äthyl]-succinamidsäure $C_6H_{10}O_3NBr = CH_2Br \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Lösen von [β-Brom-äthyl]-succinimid in doppeltnormaler Kalilauge unter Kühlung (MENDELSSOHN-BARTHOLDY, *B.* **40**, 4404). — Blättchen (aus Benzol). F: 101°. Schwer löslich in Äther, Petroläther, Ligroin; leicht in Alkohol. Sehr leicht löslich in Ammoniak. Die wäßr. Lösung reagiert sauer. Zersetzt sich beim Aufbewahren bald vollständig.

β-[β-Brom-äthylimino]-buttersäure-äthylester bezw. **β-[β-Brom-äthylamino]-crotonsäure-äthylester** $C_8H_{14}O_2NBr = CH_2Br \cdot CH_2 \cdot N{:}C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(CH_3){:}CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Schütteln von 2,4 g Acetessigsäureäthylester mit 3 g β-Brom-äthylamin-Hydrobromid in 100 ccm Wasser und 15 ccm Normalnatronlauge (GABRIEL, *B.* **24**, 1120). — F: 48—50°.

2-Jod-1-amino-äthan, β-Jod-äthylamin $C_2H_6NI = CH_2I \cdot CH_2 \cdot NH_2$. — Hydrojodid $C_2H_6NI + HI$. *B.* Beim Eindampfen von Äthylenimin mit stark überschüssiger Jodwasserstoffsäure (GABRIEL, *B.* **21**, 1055). Krystalle (aus absol. Alkohol). Schmilzt nach Sinterung und unter Bräunung bei 192—194°. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

Trimethyl-[β-jod-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_5H_{14}ONI = CH_2I \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Salze. $C_5H_{13}IN \cdot I$. *B.* Aus Cholin durch Erhitzen mit konz. Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im geschlossenen Rohr auf 120—150° (BAEYER, *A.* **140**, 309; **142**, 323; E. SCHMIDT, *A.* **267**, 308). Durch anhaltendes Behandeln von Neurin mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbade unter Druck (BAEYER, *A.* **142**, 324; E. SCHMIDT, *A.* **267**, 302). In geringer Menge aus Äthylenjodid und alkoh. Trimethylamin bei 50° unter Druck (E. SCH., *A.* **267**, 313). Beim Vermischen der Lösungen von Äthylenimin und Methyljodid in Methylalkohol (GABRIEL, STELZNER, *B.* **28**, 2931). Bei der Einw. von Methyljodid auf N-Methyl-äthylenimin (MARCKWALD, FROBENIUS, *B.* **34**, 3553). Flache Nadeln (aus siedendem Wasser). F: 230—231° (E. SCH.), 234—240° (Zers.) (G., ST.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (BAE., *A.* **140**, 309), sehr schwer in Alkohol (E. SCH.). Feuchtes Silberoxyd erzeugt Neurin (BAE., *A.* **142**, 323; E. SCH., *A.* **267**, 311). Bei tagelangem Kochen mit wäßr. Silbernitratlösung entstehen Cholin und etwas Neurin (E. SCH., *A.* **267**, 303). — $C_5H_{13}IN \cdot Cl + AuCl_3$. Goldglänzende Blättchen. F: 193,5° (Zers.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (E. SCH., *A.* **267**, 306). — $2C_5H_{13}IN \cdot Cl + PtCl_4$. Kleine orangegelbe Krystalle. F: 234° (Zers.) (SCH., *A.* **267**, 306). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (BAE., *A.* **140**, 310).

Diäthyl-[β-jod-äthyl]-amin $C_6H_{14}NI = CH_2I \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. — Hydrojodid. $C_6H_{14}NI + HI$. *B.* Beim Erhitzen von Diäthyl-[β-oxy-äthyl]-amin mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im geschlossenen Rohr auf 140—150° (LADENBURG, *B.* **15**, 1147). Blättchen oder Tafeln (aus Wasser). Einw. von Silberoxyd: L., *B.* **15**, 1149.

2.2-Dinitro-1-methylamino-äthan, Methyl-[β.β-dinitro-äthyl]-amin $C_3H_7O_4N_3 = (O_2N)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus einer äther. Dinitromethan-Lösung und der äquimolekularen Menge von N-Oxymethyl-methylamin in Wasser (DUDEN, BOCK, REID, *B.* **38**, 2039). — Platten (aus wenig Wasser). Verfärbt sich gegen 118° und schmilzt bei 126—127°.

2.2-Dinitro-1-dimethylamino-äthan, Dimethyl-[β.β-dinitro-äthyl]-amin $C_4H_9O_4N_3 = (O_2N)_2CH \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus einer äther. Lösung von Dinitromethan und N-Oxymethyl-dimethylamin in Wasser (DUDEN, BOCK, REID, *B.* **38**, 2040). — Gelbliche Tafeln (aus Wasser). F: 115—117°.

3. Amine C_3H_9N.

1. ***1-Amino-propan, α-Amino-propan, Propylamin*** $C_3H_9N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus Propylchlorid und wäßr.-alkoh. Ammoniak bei 100—110°, neben Di- und Tripropylamin (CHANCEL, *Bl.* [3] **7**, 405). Aus Propyljodid und alkoh. Ammoniak im Wasserbade, neben Di- und Tripropylamin (VINCENT, *C. r.* **103**, 208; *J.* **1886**, 694). Aus 10 Tln. Propylnitrat durch 2—3-stündiges Erhitzen mit 19 Tln. 10%igem alkoh. Ammoniak auf 100° (WALLACH, SCHULZE, *B.* **14**, 422). — Aus Äthylcyanid durch Reduktion mit Zink und Salzsäure (MENDIUS, *A.* **121**, 133; LINNEMANN, SIERSCH, *A.* **144**, 137; LINNEMANN, *A.* **161**, 44). Aus Äthylcyanid durch Behandlung mit Natrium in Alkohol (LADENBURG, OLDACH, *B.* **19**, 783). Durch Reduktion von Propionamid mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 230° oder in Gegenwart von Kupfer bei 260—280°, neben etwas Dipropylamin und NH_3 (SABATIER, MAILHE, *A. ch.* [8] **16**, 107). — Man läßt die Lösung von 1 Mol.-Gew. Butyramid in 1 Mol.-Gew. Brom allmählich und unter Umschütteln in überschüssige 10%ige Kalilösung einfließen und destilliert die entfärbte Lösung (A. W. HOFMANN, *B.* **15**, 769). — Beim Glühen von salzsaurem Glycinäthylester mit trockner Soda (CURTIUS, GÖBEL, *J. pr.* [2] **37**, 163).

Flüssig. Brennt mit leuchtender Flamme (MENDIUS, *A.* **121**, 136). Bleibt bei —82° flüssig (PICKERING, *Soc.* **63**, 165). Kp_{761}: 49—50° (SILVA, *J.* **1869**, 666); $Kp_{755,5}$: 49,3—49,8° (R. SCHIFF, *B.* **19**, 565); Kp: 49,7° (MENDIUS, *A.* **121**, 136), 49° (LINNEMANN, *A.* **161**, 46). D^0: 0,7283 (SI.); D^{20}: 0,7186 (LI.); D_4^4: 0,7330; D_{10}^{10}: 0,7268; D_{15}^{15}: 0,7222; D_{20}^{20}: 0,7182; D_{25}^{25}: 0,7144 (PERKIN, *Soc.* **55**, 693); $D_4^{16,6}$: 0,7209 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 214); $D^{6,5}$: 0,7326; $D^{23,5}$: 0,7140 (GLADSTONE, *Soc.* **59**, 293); $D^{24,3}$: 0,7150 (EIJKMANN, *R.* **12**, 274); $D_4^{49,5}$: 0,6883 (R. SCHI.). — Mischbar mit Wasser (ME.). Lösungswärme: BONNEFOI, *A. ch.* [7] **23**, 377. — $n_\alpha^{16,6}$: 1,38793; $n_D^{16,6}$: 1,39006; $n_\gamma^{16,6}$: 1,39956 (BR.); $n_D^{23,5}$: 1,3873 (GL.); $n_\alpha^{24,3}$: 1,38487; $n_\beta^{24,3}$: 1,39184 (EIJK.). Molekular-Refraktion und -Dispersion: GL., *Soc.* **59**, 296. — Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* **66**, 388. — Verdampfungswärme: BONNEFOI. Molekulare Verbrennungswärme für gasförmiges Propylamin bei konstantem Druck: 575,74 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* **52**, 343); für flüssiges Propylamin bei konstantem Druck: 560,3 Cal., bei konstantem Vol.: 559,4 Cal. (LEMOULT, *C. r.* **143**, 747; *A. ch.* [8] **10**, 404). Spezifische Wärme: BONNEFOI. Kritische Daten: VINCENT, CHAPPUIS, *J.* **1886**, 202. — Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* **55**, 748. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $4,7 \times 10^{-4}$ (BREDIG, *Ph. Ch.* **13**, 295; vgl. OSTWALD, *J. pr.* [2] **33**, 361). Über Salzbildung von Propylamin mit Schwefelwasserstoff, Cyanwasserstoff, o-Nitro-phenol und p-Nitro-phenol in Äther bei tiefer Temp. vgl. PETERS, *B.* **39**, 2782, 2783; **40**, 1478.

Einw. der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 778. Von Chromsäure wird Propylamin zu Propionsäure oxydiert (CHAPMAN, THORP, *A.* **142**, 176). Geschwindigkeit der Oxydation durch $KMnO_4$ in saurer Lösung: VORLÄNDER, BLAU, WALLIS, *A.* **345**, 267; vgl. Vo., *A.* **345**, 257, 258. Beim Kochen einer wäßr. Lösung von Propylammoniumnitrit entstehen Stickstoff, Propylalkohol, Isopropylalkohol, Propylen und eine Verbindung von der Zusammensetzung des Nitrosodipropylamins (LINNEMANN, SIERSCH, *A.* **144**, 140; LI., *A.* **161**, 44; vgl. *B.* **10**, 1111; V. MEYER, FORSTER, *B.* **9**, 535). Propylamin liefert mit Nitrosylchlorid in Toluol Propylchlorid (SSOLONINA, *C.* **1898** II, 888). — Reagiert mit 1.5-Dibrom-pentan unter Bildung von N-Propyl-piperidin (V. BRAUN, *B.* **42**, 2048). — Liefert mit NESSLERS Reagens einen braunen Niederschlag (CHARITSCHKOW, Ж. **39**, 230; *C.* **1907** I, 1730). Mikrochemische Reaktionen: BOLLAND, *M.* **29**, 974.

Hydrate des Propylamins. $2C_3H_9N + H_2O$. Erstarrungspunkt: —61,1° (PICKERING, *Soc.* **63**, 165). — $C_3H_9N + H_2O$. Flüssigkeit. $D^{13,3}$: 0,8019. Mischbar mit Wasser

(HENRY, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **27**, 457). — $C_3H_9N + 8\,H_2O$. Erstarrungspunkt: —13,5° (PICKERING, *Soc.* **63**, 165).

N-Quecksilber-Derivat des Propylamins $(C_3H_7N)_2Hg_3Cl_2 = C_3H_7 \cdot N(HgCl) \cdot Hg \cdot N(HgCl) \cdot C_3H_7$. *B.* Aus $HgCl_2$ und überschüssigem Propylamin in Wasser (STRÖMHOLM, *Z. a. Ch.* **57**, 97). Weiß, amorph. — Quecksilberdoppelsalze des Propylamins s. u.

Salze des Propylamins mit Säuren, sowie Verbindungen mit Metallsalzen. Hydrochlorid $C_3H_9N + HCl = C_3H_7 \cdot NH_3Cl$ (Propylammoniumchlorid). Spieße (aus Wasser). F: 157—158° (CURTIUS, GOEBEL, *J. pr.* [2] **37**, 163; vgl. LINNEMANN, *A.* **161**, 45). — $2\,C_3H_9N + H_2S$. Krystallinische Flocken. Zersetzt sich zwischen —10° und —2° (PETERS, *B.* **40**, 1481). — $10\,C_3H_9N + H_{10}W_{12}O_{41} + 6\,H_2O$. Farblose Nadeln. Leicht löslich in Wasser (EKELEY, *Am. Soc.* **31**, 666). — Hydrocyanid. *B.* Aus Propylamin und Blausäure in Äther bei —70° (PETERS, *B.* **39**, 2783). Wird schnell klebrig. Verflüchtigt sich beim Aufgießen auf eine gekühlte Tonplatte. — Saures Oxalat $C_3H_9N + C_2H_2O_4 + {}^1/_2H_2O$. Nadeln. 100 Tle. Wasser lösen bei 18° 14,8 Tle. (CHANCEL, *Bl.* [3] **7**, 406). — Cyanat. *B.* Aus Propylamin und Cyansäure in Chloroformlösung (MICHAEL, HIBBERT, *A.* **364**, 141). Weiß. Umlagerung in Propylharnstoff in verschiedenen Lösungsmitteln: MI., H. — Saures Racemat. F: 147° (WENDE, *B.* **29**, 2720). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

$C_3H_9N + HCl + AuCl_3$. Monoklin-prismatische (TOPSÖE, *J.* **1883**, 621; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 445) Krystalle. F: 169° (SKITA, WIEGMANN, *M.* **10**, 112). — $C_3H_9N + HCl + 2\,HgCl_2$. Hexagonale Krystalle (TOPSÖE, *J.* **1883**, 621). — $C_3H_9N + HCl + 6\,HgCl_2$ (TOPSÖE, *J.* **1883**, 621; vgl. STRÖMHOLM, *J. pr.* [2] **66**, 466, 523). Trigonale (TOPSÖE; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 393) Krystalle. — $4\,C_3H_9N + ZrCl_4$ (MATTHEWS, *Am. Soc.* **20**, 829). — $4\,C_3H_9N + ThCl_4$ (MATTHEWS, *Am. Soc.* **20**, 829). — $2\,C_3H_9N + 2\,HCl + SnCl_4$. Monoklin-prismatische Krystalle (RIES, *Z. Kr.* **36**, 328; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 495). Über eine zweite Modifikation vgl. RIES, *Z. Kr.* **39**, 50. — $4\,C_3H_9N + PbCl_4$ (MATTHEWS, *Am. Soc.* **20**, 829). — $2\,C_3H_9N + 2\,HCl + RuCl_4$. Dunkelgrüne Nädelchen (GUTBIER, ZWICKER, *B.* **40**, 693). — $2\,C_3H_9N + 2\,HBr + RuBr_4$. Blauschwarze Nädelchen (GU., ZWI., *B.* **40**, 693). — $2\,C_3H_9N + PdCl_2 = Pd(C_3H_9N)_2Cl_2$. Hellgelbe Krystalle (GU., KRELL, *B.* **39**, 1296). — $4\,C_3H_9N + 2\,PdCl_2 = Pd(C_3H_9N)_4Cl_2 + PdCl_2$. Rosenrote verfilzte Nädelchen (GU., K., *B.* **39**, 1294). — $2\,C_3H_9N + 2\,HCl + PdCl_2$. Braune Blättchen (GU., K., *B.* **39**, 1299). — $2\,C_3H_9N + PdBr_2 = Pd(C_3H_9N)_2Br_2$. Dunkelgelbe Krystalle (GU., K., *B.* **39**, 1296). — $4\,C_3H_9N + 2\,PdBr_2 = Pd(C_3H_9N)_4Br_2 + PdBr_2$. Rosenrote Nadeln (GU., K., *B.* **39**, 1295). — $2\,C_3H_9N + 2\,HBr + PdBr_2$. Dunkelrotbraune Blättchen (GU., K., *B.* **39**, 1299). — $2\,C_3H_9N + PdI_2$. Orangegelbe Krystalle (GU., K., *B.* **39**, 1297). — $2\,C_3H_9N + 2\,HCl + PdCl_4$. Ziegelrote Blättchen (GU., WOERNLE, *B.* **39**, 4139). — $2\,C_3H_9N + 2\,HBr + PdBr_4$. Dunkelblaugrüne Blättchen oder Nadeln (GU., WOE., *B.* **39**, 4139). — $2\,C_3H_9N + 2\,HCl + IrCl_4$. Fast schwarze, reguläre (LENK, *Ph. Ch.* **69**, 306) Krystalle (aus 10%iger Salzsäure). Löslich in Wasser, sehr wenig löslich in siedendem absol. Alkohol (GU., LINDNER, *Ph. Ch.* **69**, 310; GU., RIESS, *B.* **42**, 4772). — $2\,C_3H_9N + 2\,HBr + IrBr_4$. Tiefblauschwarze sechsseitige Blättchen (aus verd. Bromwasserstoffsäure in Gegenwart von Bromdämpfen). Löslich in Wasser und verd. Bromwasserstoffsäure. Empfindlich gegen Belichtung (GU., RIESS, *B.* **42**, 4776). — $4\,C_3H_9N + PtCl_2$. *B.* Durch Kochen von $2C_3H_9N + PtCl_2$ (s. u.) mit wäßr. Propylamin-Lösung (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **33**, 534). Farblose Prismen. — $2\,C_3H_9N + PtCl_2$. *B.* Aus Kaliumplatinchlorür mit wäßr. Propylamin-Lösung, neben der Verbindung $4C_3H_9N + 2PtCl_2$, die durch Kochen mit sehr verd. Salzsäure in Lösung gebracht wird (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **33**, 534). Blaßgelbe Nadeln (aus heißer verd. Salzsäure). Ziemlich schwer löslich in kochendem Wasser. — $4\,C_3H_9N + 2\,PtCl_2$. *B.* Siehe oben bei $2C_3H_9N + PtCl_2$. Entsteht auch durch Eintragen der in Wasser gelösten Verbindung $4C_3H_9N + PtCl_2$ in Kaliumplatinchlorür (JÖ., *J. pr.* [2] **33**, 534). Rosenrote dichroitische Nadeln (aus heißer verd. Salzsäure). — $2\,C_3H_9N + PtI_2$. *B.* Durch Kochen der Verbindung $4\,C_3H_9N + PtCl_2$ mit überschüssiger Kaliumjodid-Lösung (JÖ., *J. pr.* [2] **33**, 535). Hellgelbe Schuppen (aus heißem Alkohol + Wasser). Unlöslich in Wasser. — $2\,C_3H_9N + 2\,HCl + PtCl_4$. Monoklin-prismatische (HJORTDAHL, *J.* **1882**, 476; TOPSÖE, *J.* **1883**, 621: RIES, *Z. Kr.* **36**, 327; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 496) Krystalle. D: 2,218 (RIES), F: 214° (SKRAUP, WIEGMANN, *M.* **10**, 112). Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem (HJO.). — $2\,C_3H_9N + 2\,HBr + PtBr_4$. Rote monokline (LENK, *B.* **42**, 4248) Täfelchen. F: 257—258° (Zers.) (GUTBIER, BAURIEDEL, *B.* **42**, 4248).

Methylpropylamin $C_4H_{11}N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Beim Destillieren von 60 g rohem salzsaurem p-Nitroso-methylpropylanilin mit einer Lösung von 200 g NaOH in $2^1/_2$ l

Wasser; man stellt das Hydrochlorid durch Einleiten von HCl in die ätherische Lösung dar und zersetzt es durch Destillieren mit KOH und wenig Wasser (STÖRMER, v. LEPEL, *B.* **29**, 2113). — Flüssig. Riecht fischartig (ST., v. LEP.). Kp: 62—64°; D^{17}: 0,7204 (ST., v. LEP.). — $C_4H_{11}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (ST., v. LEP.). — $2C_4H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Rhombisch-bipyramidale (LE BEL, *C. r.* **125**, 352; RIES, *Z. Kr.* **36**, 335; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 508) Krystalle (ST., v. LEP.). F: 200° (Zers.) (ST., v. LEP.). D^{15}: 1,968 (LE BEL). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (ST., v. LEP.).

Dimethylpropylamin $C_5H_{13}N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. Dimethylammonium-dimethylpropylammonium-chloroplatinat $C_2H_7N + C_5H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Monoklin-prismatische Tafeln (RIES, *Z. Kr.* **36**, 349; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 518). D: 2,044 (R.).

Trimethylpropylammoniumhydroxyd $C_6H_{17}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erwärmen von Propylamin, Methyljodid und Methylalkohol (LANGELI, *G.* **16**, 385); ferner aus 25 g 33%iger absol.-alkoh. Trimethylaminlösung und 20 g Propyljodid bei 0° (EMDE, *Ar.* **247**, 378 Anm.; vgl. WEISS, *A.* **268**, 145; H. MALBOT, A. MALBOT, *Bl.* [3] **7**, 136). Die freie Base erhält man aus dem Jodid mit feuchtem Silberoxyd (L.). — Sie zerfällt bei der Destillation in Trimethylamin, Propylen und H_2O (L.). — Salze. $C_6H_{16}N \cdot I$. Nadeln (aus Alkohol). F: 190° (L.), 189° (E.). — $C_6H_{16}N \cdot Cl + AuCl_3$. Blättchen mit schraffierter Oberfläche (aus Wasser) (E.); Nadeln (W.). Sintert bei 220°, schmilzt bei 221° (E.); F: 215° (W.). Ziemlich löslich in Wasser (E.). — $2C_6H_{16}N \cdot Cl + PtCl_4$. Gelber krystallinischer Niederschlag (L.); rote Tafeln (aus HCl-haltigem Wasser) (E.).

Äthylpropylamin $C_5H_{13}N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht neben wenig Äthyldipropylamin, wenn eine 33%ige wäßr. Lösung von Äthylamin mit Propylchlorid 21 Stunden im geschlossenen Rohr auf 125—140° erhitzt wird (COMANDUCCI, ARENA, *C.* **1907** II, 1396). Bei der Reduktion von Äthylpropylhydroxylamin $(C_2H_5)(C_3H_7)N \cdot OH$ mit Zink und Schwefelsäure (BEWAD, Ж. **32**, 506; *J. pr.* [2] **63**, 211). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{747}: 79,8°; D^{24}: 0,773 (C., A.). Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol und den gebräuchlichen Lösungsmitteln (C., A.). — $C_5H_{13}N + HCl$. Zerfließliche Nädelchen. F: 217—218° (C., A.), 225—226° (B.). — $C_5H_{13}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe krystallinische Masse. F: 86—87° (C., A.). — $2C_5H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelb (C., A.). Rhombisch-bipyramidal (LE BEL, *C. r.* **125**, 352; RIES, *Z. Kr.* **36**, 336; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 509). F: 198—199° (C., A.), 184—185° (B.). D^{15}: 1,89 (LE BEL).

Methyläthylpropylamin $C_6H_{15}N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Elektrolyse von Methyläthylpropylphenylammoniumjodid in wäßr. Lösung an Bleikathoden (EMMERT, *B.* **42**, 1510). — $2C_6H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Ditetragonal-bipyramidale (RIES, *Z. Kr.* **36**, 350; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 520) Krystalle. D: 1,882 (R.).

Diäthylpropylamin $C_7H_{17}N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. — $2C_7H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Monoklin-prismatische (RIES, *Z. Kr.* **36**, 353; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1. 521) Krystalle. D: 1,805 (R.).

Diäthylpropylaminoxyd $C_7H_{17}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2O$. *B.* Man läßt eine Lösung von 2 Mol.-Gew. Zinkdiäthyl in Äther mit 1 Mol.-Gew. Nitropropan 5 Tage stehen; man gießt das Produkt in Eiswasser, destilliert mit Wasserdämpfen, behandelt das Destillat mit Salzsäure, übersättigt die abfiltrierte salzsaure Lösung mit Kali und destilliert (BEWAD, Ж. **21**, 44; *B.* **22** Ref., 250). — Flüssig. Kp_{756}: 167—170°. D^0: 0,8880. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol. — Reduziert Silber- und Kupfersalze. Wird von Zink und Schwefelsäure zu Diäthylpropylamin reduziert. — $C_7H_{17}ON + HCl$. Hygroskopische Krystalle.

Triäthylpropylammoniumhydroxyd $C_9H_{23}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_3 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Propylamin durch Erhitzen mit Äthyljodid, Abscheiden des entstandenen Basengemischs, erneute Behandlung mit C_2H_5I und mehrfache Wiederholung dieser Operationen (MENDIUS, *A.* **121**, 136). — $C_9H_{22}N \cdot I$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, kaum in Äther. — $2C_9H_{22}N \cdot Cl + PtCl_4$. Dunkelorangerote Oktaeder.

Dipropylamin $C_6H_{15}N = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2NH$. *B.* Aus Propyljodid und alkoh. Ammoniak auf dem Wasserbade, neben Mono- und Tripropylamin (VINCENT, *C. r.* **103**, 208; *J.* **1886**, 695). — Flüssig. Brennbar (V.). Erstarrt bei etwa —60° (PICKERING, *Soc.* **63**, 171). Kp: 109,4—110,4° (PERKIN, *Soc.* **55**, 693). D^0: 0,756 (V.); D_4^4: 0,7524; D_{10}^{10}: 0,7471; D_{15}^{15}: 0,7430; D_{20}^{20}: 0,7393; D_{25}^{25}: 0,7357 (PE.); $D^{4,4}$: 0,753; $D^{21,2}$: 0,7356 (GLADSTONE, *Soc.* **59**, 293); $D_4^{19,5}$: 0,7384 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 216). $n_\alpha^{19,5}$: 1,40242; $n_D^{19,5}$: 1,40455; $n_\gamma^{19,5}$: 1,41453 (BR.). Molekular-Refraktion und -Dispersion: GL., *Soc.* **59**, 296. Verdampfungswärme, spezifische Wärme: KAHLENBERG, *C.* **1901** II, 387. Neutralisationswärme: COLSON, *A. ch.* [6] **19**, 412. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,02 \times 10^{-3}$ (BREDIG, *Ph. Ch.* **13**, 297). Dielektrizitätskonstante: SCHLUNDT, *C.* **1902** I, 3; MATHEWS, *C.* **1906** I, 224. Magnetische

Rotation: PERKIN, *Soc.* **55**, 748. — Geschwindigkeit der Oxydation mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung: VORLÄNDER, BLAU, WALLIS, *A.* **345**, 270; vgl. Vo., *A.* **345**, 257. Reaktionen mit verschiedenen Metallsalzen: VINCENT, *Bl.* [2] **46**, 287. Dipropylamin liefert mit Äthyljodid Äthyldipropylamin (v. BRAUN, *B.* **33**, 1446). Über die Reaktion mit Äthylbromid unter verschiedenen Bedingungen vgl.: PINNER, FRANZ, *B.* **38**, 1546. Geschwindigkeit der Reaktion mit Halogennitrobenzolen: PERNA, Ж. **35**, 114; *C.* **1903 I**, 1127. — Physiologische Wirkung: HILDEBRANDT, *A. Pth.* **54**, 130.

Hydrate des Dipropylamins $2C_6H_{15}N + H_2O$. Erstarrungspunkt: —17,20° (PICKERING, *Soc.* **63**, 171). — $C_6H_{15}N + H_2O$. Erstarrt unterhalb —50°. Schwer löslich in Wasser (HENRY, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **27**, 458; *B.* **27** Ref., 579).

Salze des Dipropylamins $C_6H_{15}N + HCl + ICl$. Orangerote Krystalle. F: 45° (WERNER, *Soc.* **89**, 1639). — $C_6H_{15}N + HBr + Br$. Rotgelbe Krystalle (NORRIS, KIMBERLEY, *Am.* **20**, 62). — $2C_6H_{15}N + H_2W_4O_{13} + H_2O$. Platten oder Prismen (aus Wasser), die in dicker Schicht purpurn erscheinen. Schmilzt beim Erhitzen unter Zersetzung zu einer blauen Flüssigkeit (EKELEY, *Am. Soc.* **31**, 666).

Saures Oxalat $C_6H_{15}N + C_2H_2O_4$. Flache Nadeln. 100 Tle. Wasser lösen bei 19° 5 Tle. (CHANCEL, *Bl.* [3] **7**, 406). — Cyanat. Weißes hygroskopisches Salz. Umlagerung in Dipropylharnstoff in verschiedenen Lösungsmitteln: MICHAEL, HIBBERT, *A.* **364**, 142. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

$2C_6H_{15}N + 2HCl + RuCl_4$. Fast schwarzgrüne Nadeln (GUTBIER, ZWICKER, *B.* **40**, 694). — $2C_6H_{15}N + 2HCl + IrCl_4$. Braunrote monokline (LENK, *Ph. Ch.* **69**, 306) Krystalle (aus 10 %iger Salzsäure). Löslich in Wasser, sehr wenig löslich in siedendem absol. Alkohol (GUTBIER, LINDNER, *Ph. Ch.* **69**, 311). — $2C_6H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Monoklin-prismatisch (RIES, *Z. Kr.* **36**, 337; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 510). D^{15}: 1,704 (LE BEL, *C. r.* **125**, 352). Über eine bei 89° auftretende zweite Modifikation vgl. RIES, *Z. Kr.* **39**, 58. — $2C_6H_{15}N + 2HBr + PtBr_4$. Dimorph (LE BEL, *C. r.* **125**, 354); keine der beiden Modifikationen ist mit dem Chloroplatinat isomorph. Erste Modifikation: Tief braunrote, monoklin-prismatische Krystalle; D^{17}: 2,492 (RIES, *Z. Kr.* **36**, 338; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 511). Zweite Modifikation: Braunschwarze, metallglänzende, monoklin-prismatische Krystalle; D: 2.229 (RIES, *Z. Kr.* **36**, 339; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 510).

Methyldipropylamin $C_7H_{17}N = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen einer wäßr. Lösung von Dipropylamin mit einem großen Überschuß von methylschwefelsaurem Kalium auf dem Wasserbade (PASSON, *B.* **24**, 1680). — *Darst.* Aus Dipropylamin und Methyljodid (v. BRAUN, *B.* **33**, 1446). — Öl. Kp: 117° (P.), 113—114° (v. B.). — $C_7H_{17}N + HCl$ (P.). — $2C_7H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote ditetragonal-bipyramidale (RIES, *Z. Kr.* **36**, 354; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 521) Krystalle (P.). D: 1,737 (R.).

Äthyldipropylamin $C_8H_{19}N = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Dipropylamin mit einem großen Überschuß von äthylschwefelsaurem Kalium, gelöst in Wasser, auf dem Wasserbade (PASSON, *B.* **24**, 1680). Aus Dipropylamin und Äthyljodid (v. BRAUN, *B.* **33**, 1446). Entsteht neben viel Äthylpropylamin, wenn man eine 33 %ige wäßr. Lösung von Äthylamin mit Propylchlorid 21 Stunden auf 125—140° im geschlossenen Rohr erhitzt (COMANDUCCI, ARENA, *C.* **1907 II**, 1396). — Flüssig. $Kp_{749,9}$: 137,2° (C., A.); Kp: 132—134° (P.), 128—130° (v. B.). D^{24}: 0,807 (C., A.). Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln, besonders in Alkohol (C., A.). — $C_8H_{19}N + HCl$. Zerfließliche farblose Nadeln. F: 113—115° (C., A.). — $C_8H_{19}N + HCl + AuCl_3$. Nadeln (P.), Schuppen (C., A.). F: 96° (P.), 93—94° (C., A.). Ziemlich löslich in Wasser (P.). — $2C_8H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe ditetragonal-bipyramidale (RIES, *Z. Kr.* **36**, 355; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 522) Krystalle. F: 175° (C., A.). D: 1,726 (R.). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (P.). Geht bei 107° in eine zweite Modifikation über; beim Abkühlen findet Rückverwandlung erst bei 78—88° statt (R.).

Tripropylamin $C_9H_{21}N = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_3N$. *B.* Aus Propyljodid und alkoh. Ammoniak auf dem Wasserbade, neben Di- und Tripropylamin (VINCENT, *C. r.* **103**, 208; *J.* **1886**, 695). Aus Tetrapropylammoniumhydroxyd durch Destillation der wäßr. Lösung, neben Propylen (ZANDER, *A.* **214**, 171). Durch Einleiten von SO_2 in eine heiße wäßr. Lösung des Tripropylaminoxyds (S. 140) (MAMLOCK, WOLFFENSTEIN, *B.* **34**, 2502). — Flüssig. Kp: 156,5° (korr.) (Z.). $D^{4,4}$: 0,7703; $D^{22,8}$: 0,7535 (GLADSTONE, *Soc.* **59**, 293); $D^{18,7}$: 0,7563 (Z.); $D_4^{19,4}$: 0,7573 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 218). Ausdehnungskoeffizient: Z. In Wasser sehr wenig löslich (Z.). Kryoskopisches Verhalten in absol. Schwefelsäure: ODDO, SCANDOLA, *Ph. Ch.* **66**, 141; *G.* **39 I**, 572. $n_\alpha^{19,4}$: 1,41515; $n_D^{19,4}$: 1,41756; $n_\gamma^{19,4}$: 1,42814 (BR.); $n_D^{22,8}$: 1,4171 (GL.). Molekular-Refraktion und -Dispersion: GL. Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* **55**, 748. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $5,5 \times 10^{-4}$ (BREDIG, *Ph. Ch.* **13**, 297). Salzbildung des Tripropylamins mit Enolen und Verwendung als Reagens zur Unterscheidung zwischen Enol- und Keto-Verbindungen: MICHAEL, SMITH, *A.* **363**, 36. — Geschwindigkeit der Oxydation mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung: VORLÄNDER,

Blau, Wallis, *A.* **345**, 272; vgl. Vo., *A.* **345**, 257. Liefert mit Bromcyan Dipropylcyanamid neben Propylbromid (v. Braun, *B.* **33**, 1446).

Hydrat des Tripropylamins $C_9H_{21}N + H_2O$. Flüssig. Sehr wenig löslich in Wasser (Henry, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **27**, 460; *B.* **27** Ref., 579).

Verbindung von Tripropylamin mit Jod $C_9H_{21}N + I_2$. *B.* Aus Tripropylamin und Jod in äther. Lösung (Norris, Franklin, *Am.* **21**, 506). F: 66°. Unlöslich in Äther, löslich in Chloroform. Verflüssigt sich mit Wasser.

Salze des Tripropylamins. $C_9H_{21}N + HCl + ICl$. Zerfließliche hellorangefarbige Krystalle. F: 42° (Werner, *Soc.* **89**, 1639). — $C_9H_{21}N + HBr + Br$. *B.* Aus Tripropylammoniumbromid und Brom (Norris, Kimberley, *Am.* **20**, 62) Krystalle. — $2C_9H_{21}N + H_2S$. Krystallpulver. Zersetzt sich zwischen —50° und —40° (Peters, *B.* **40**, 1481). — $C_9H_{21}N + SO_3 = (C_3H_7)_3N\langle{}^{SO_2}_{O}$ (?) („Anhydrotripropylsulfamidsäure"). *B.* Durch Einleiten von SO_2 in eine kalte wäßr. Lösung von Tripropylaminoxyd (Mamlock, Wolffenstein, *B.* **34**, 2502). Durch Einw. von SO_3 auf Tripropylamin (M., W.). Kryställchen. F: 159°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, unlöslich in Wasser, Ligroin. Geht durch Erhitzen mit Wasser in Tripropylammoniumsulfat über. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

$2C_9H_{21}N + 2HCl + PtCl_4$. Schwer löslich (Malbot, *A. ch.* [6] **13**, 482). Trimorph. Erste Modifikation: Triklin-pinakoidale Krystalle; D: 1,649 (Ries, *Z. Kr.* **36**, 355; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 522). Zweite Modifikation. Rhombisch-bipyramidale Krystalle; D: 1,568 (R., *Z. Kr.* **36**, 355; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 522). Dritte Modifikation: Tetragonal (R., *Z. K.* **39**, 66).

Tripropylaminoxyd $C_9H_{21}ON = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_3NO$. *B.* Entsteht als Hydrat $(C_3H_7)_3N(OH)_2$ aus Tripropylamin und Wasserstoffsuperoxyd in Alkohol- oder Acetonlösung (Dunstan, Goulding, *Soc.* **75**, 1008; Mamlock, Wolffenstein, *B.* **33**, 160; **34**, 2501). Bildet sich bei 2-tägiger Einw. von 3 g Propyljodid auf 2 g Dipropylhydroxylamin $(C_3H_7)_2N \cdot OH$ in überschüssiges Natriumpropylat enthaltender propylalkoh. Lösung bei 60—70° (M., W., *B.* **34**, 2500). Entsteht aus 3 g salzsaurem Hydroxylamin und 7 g Propyljodid in natriumpropylathaltigem Propylalkohol, neben Dipropylhydroxylamin (M., W., *B.* **34**, 2501). — Das Hydrat bildet sehr zerfließliche Nadeln (D., G.) oder krystallinische Massen (M., W., *B.* **34**, 2501). Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther (D., G.). Zerfällt beim Erhitzen im Vakuum glatt in Dipropylhydroxylamin und Propylen; beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck entsteht daneben auch Tripropylamin (M., W., *B.* **33**, 161). Wird von SO_2 in der Kälte in die Verbindung $(C_3H_7)_3N\langle{}^{SO_2}_{O}$ (?) (s. o.), in der Wärme in Tripropylamin übergeführt (M., W., *B.* **34**, 2502). — $C_9H_{21}ON + HCl$. Krystalle (aus Alkohol-Äther). F: ca. 90°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform (D., G.). — $C_9H_{21}ON + HCl + AuCl_3$. Goldfarbene Krystalle (aus Wasser) (D., G.). — $2C_9H_{21}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Prismen (aus Wasser). F: 174—175° (D., G.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

Methyltripropylammoniumhydroxyd $C_{10}H_{25}ON = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_3N(CH_3) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Tripropylamin und Methyljodid (Wedekind, *B.* **35**, 774). — Salze. $C_{10}H_{24}N \cdot I$. Blättchen (aus Alkohol-Äther). Zersetzt sich bei 207—208° (W.). — $C_{10}H_{24}N \cdot Cl + FeCl_3$. *B.* Durch Auflösen des Chlorids, erhalten aus dem Jodid in Wasser mit AgCl, in möglichst wenig verd. Salzsäure, Versetzen der Lösung mit überschüssiger 50%iger Eisenchloridlösung und Zutropfen von rauchender Salzsäure (Scholtz, *Ar.* **247**, 538). Gelbe Krystalle. F: 80°. — $2C_{10}H_{24}N \cdot Cl + PtCl_4$. Krystallisiert in 3 verschiedenen Krystallausbildungen (Le Bel, *C.* **1904** II, 816; Ries bei *Groth, Ch. Kr.* **1**, 481).

Äthyltripropylammoniumhydroxyd $C_{11}H_{27}ON = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_3N(C_2H_5) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Tripropylamin mit Äthyljodid (Werner, *Soc.* **89**, 1637). — Salze. $C_{11}H_{26}N \cdot Cl + ICl$. *B.* Aus der Verbindung $C_{11}H_{26}N \cdot Cl + ICl_3$ beim Erhitzen bis 130° oder mit 2 Mol.-Gew. Natronlauge (W.). Aus Äthyltripropylammoniumchlorid mit einer Lösung der Verbindung $HICl_2$ (W.). Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 94°. — $C_{11}H_{26}N \cdot Cl + ICl_3$. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf Äthyltripropylammoniumjodid (W.). Hellgelbes Pulver. Gibt beim Erhitzen bis 130° die Verbindung $C_{11}H_{26}N \cdot Cl + ICl$. — $C_{11}H_{26}N \cdot I$. Prismen (aus Alkohol). F: 238° (Zers.). — $2C_{11}H_{26}N \cdot Cl + PtCl_4$. Existiert in 2 Krystallausbildungen (Le Bel, *C.* **1904** II, 815; vgl. Ries bei *Groth, Ch. Kr.* **1**, 481).

Tetrapropylammoniumhydroxyd $C_{12}H_{29}ON = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_4N \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Propyljodid und konz. wäßr. Ammoniak bei 150° (Malbot, *A. ch.* [6] **13**, 483). Ferner aus Propyljodid und Tripropylamin (Wedekind, *B.* **35**, 774). — Salze. $C_{12}H_{28}N \cdot I$. Rhombisch-bipyramidale (Slavík, *Z. Kr.* **36**, 274) Krystalle. Zersetzt sich gegen 280° (We.).

D: 1,317 (S.). Ziemlich löslich in Wasser, leichter in Alkohol, wenig in Äther. Löslichkeit in organischen Verbindungen verschiedener Art: WALDEN, *Ph. Ch.* **55**, 709. Wärmetönung beim Lösen in verschiedenen organischen Mitteln: WA., *Ph. Ch.* **58**, 492. Dichten und Brechungsexponenten der Lösungen in verschiedenen organischen Mitteln: WA., *Ph. Ch.* **59**, 400; **60**, 94). Leitfähigkeit in Nitrobenzol: DAWSON, JACKSON, *Soc.* **93**, 2071. Wird bei der Temperatur der flüssigen Luft durch Kathodenstrahlen dunkelgraugrün (GOLDSTEIN, *B.* **36**, 1979). — $2C_{12}H_{28}N\cdot Cl + SnCl_4$. Dimorph. Erste Modifikation: Triklin-pinakoidale Krystalle. D^{20}: 1,548. Zweite Modifikation: Rhombisch-bipyramidale Krystalle. D^{20}: 1,314 (RIES, *Z. Kr.* **39**, 72; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 529). — $2C_{12}H_{28}N\cdot Cl + PtCl_4$. Dimorph. Erste Modifikation: Triklin-pinakoidale Krystalle. D: 1,515. Zweite Modifikation: Rhombisch-bipyramidale Krystalle (RIES, *Z. Kr.* **36**, 362; **39**, 69; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 530).

Oxymethyl-propylamin, Propylaminomethanol, Propylaminomethylalkohol $C_4H_{11}ON = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Propylamin und Formaldehydlösung (HENRY, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **28**, 363; *Bl.* [3] **13**, 157). — $D^{11,6}$: 0,8993.

Oxymethyl-dipropylamin, Dipropylaminomethanol, Dipropylaminomethylalkohol $C_7H_{17}ON = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus gleichmolekularen Mengen Dipropylamin und Formaldehydlösung (HENRY, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **28**, 372; *Bl.* [3] **13**, 158). — $D^{11,6}$: 0,8482.

Bis-[dipropylamino]-methan, N.N.N'.N'-Tetrapropyl-methylendiamin $C_{13}H_{30}N_2 = [(CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N]_2CH_2$. *B.* Aus 6 g Polyoxymethylen und 40 g Dipropylamin (EHRENBERG, *J. pr.* [2] **36**, 122). Aus 2 Mol.-Gew. Dipropylamin und 1 Mol.-Gew. Formaldehydlösung (HENRY, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **26**, 204; *B.* **26** Ref., 935). — Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 215—225° (E.), bei 225—230° (H.). Kp_{15}: 115° (v. BRAUN, RÖVER, *B.* **36**, 1197). D^{18}: 0,8014 (H.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Chloroform (E.). — Wird durch verd. Salzsäure in Polyoxymethylen und Dipropylamin zerlegt.

Methylen-bis-[methyldipropylammoniumjodid] $C_{15}H_{36}N_2I_2 = I(CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2(CH_3)N\cdot CH_2\cdot N(CH_3)(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2I$. *B.* Aus Bis-dipropylaminomethan und Methyljodid in trocknem Äther ohne Erwärmen (v. BRAUN, RÖVER, *B.* **36**, 1199). — Weißes Krystallpulver. F: 96°. — Entwickelt mit Wasser Formaldehyd.

Jodmethyl-tripropyl-ammoniumjodid $C_{10}H_{23}NI_2 = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_3N(CH_2I)I$. *B.* Aus Tripropylamin und Methylenjodid durch 1-stündiges Erwärmen in Alkohol (SCHOLTZ, *B.* **35**, 3052). — Tafeln aus Wasser. F: 177°.

Trimolekulares Methylen-propylamin $C_{12}H_{27}N_3 = C_3H_7\cdot N<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot N(C_3H_7)\\CH_2\cdot N(C_3H_7)\end{smallmatrix}>CH_2$ s. Tris-formalpropylamin, Syst. No. 3796.

Propyliden-propylamin, Propionaldehyd-propylimid $C_6H_{13}N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N: CH\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus gleichmolekularen Mengen Propylamin und Propionaldehyd unter Eiskühlung (CHANCEL, *Bl.* [3] **11**, 933; HENRY, DEWAEL, *C.* **1904** II, 945). — Flüssig. Kp_{760}: 102° (CH.). D^0: 0,84 (CH.); $D_4^{17,5}$: 0,7604 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 390). Schwer löslich in Wasser (CH.). $n_\alpha^{17,5}$: 1,41032; $n_D^{17,5}$: 1,41269; $n_\gamma^{17,5}$: 1,42380 (B.). — Verbindet sich mit HCN zu Cyandipropylamin $C_2H_5\cdot CH(CN)\cdot NH\cdot C_3H_7$ (H., D.).

Propylisocyanid, Propylcarbylamin $C_4H_7N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N:C<$. *B.* Durch Erhitzen von Silbercyanid und Propyljodid bei Wasserbadtemperatur, Entfernen des überschüssigen Propyljodids durch Äther und Zersetzung der Reaktionsmasse mit Kaliumcyanid und Wasser (GUILLEMARD, *A. ch.* [8] **14**, 412). — Kp: 99,5° (G.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 638,9 Cal. (G.; vgl. LEMOULT, *C. r.* **148**, 1603). — $C_4H_7N + CuCN$. Tafeln (G., *A. ch.* [8] **14**, 430). — $C_4H_7N + AgCN$. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 759,5 Cal. (G., *A. ch.* [8] **14**, 426).

Ameisensäure-dipropylamid, N.N-Dipropyl-formamid, Formyldipropylamin $C_7H_{15}ON = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N\cdot CHO$. *B.* Aus 30 g Dipropylamin und 14 g 100%iger Ameisensäure (O. SCHMIDT, *Ph. Ch.* **58**, 516). Durch Destillation von salzsaurem Dipropylamin mit Natriumformiat (v. BRAUN, *B.* **36**, 2287). — Geruchlose Flüssigkeit. Kp: 202—204° (v. B.); Kp_{14}: 96—97° (O. SCH., *Ph. Ch.* **58**, 516; *B.* **36**, 2476). D_4^{20}: 0,8897; n_α^{20}: 1,43638; n_D^{20}: 1,43883; n_γ^{20}: 1,45061 (O. SCH.).

Essigsäure-propylamid, N-Propyl-acetamid, Acetylpropylamin $C_5H_{11}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Propylamin und Acetylchlorid in Äther unter Eiskühlung (CHANCEL, *Bl.* [3] **11**, 934). Aus Natriumacetamid und Kaliumpropylsulfat beim Erhitzen (TITHERLEY, *Soc.* **79**, 402). — Flüssig. Kp: 222—225° (CH.). — $C_5H_{11}ON + HCl$. Zerfließliche Nadeln. F: 47° (T.). — $NaC_5H_{10}ON$. Weißes Pulver (T.).

Essigsäure-dipropylamid, N.N-Dipropyl-acetamid $C_8H_{17}ON = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Dipropylamin mit Acetylchlorid (CHANCEL, *Bl.* [3] **11**, 935). — Flüssig. Kp: 209—210°.

N.N'-Dipropyl-acetamidin $C_8H_{18}N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N{:}C(CH_3) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem „Hydrochlorid" des Acetiminoäthyläthers mit Propylamin (PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 113). — $C_8H_{18}N_2 + HCl$. Prismen (aus Aceton). F: 170—171°.

Propionsäure-dipropylamid, N.N-Dipropyl-propionamid $C_9H_{19}ON = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dipropyldithiocarbamidsaurem Dipropylamin $(C_3H_7)_2N \cdot CS \cdot SH + C_3H_7 \cdot NH_2$ und Propionylchlorid infolge Zersetzung des primär entstehenden Dithiourethans $(C_3H_7)_2N \cdot CS \cdot S \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (v. BRAUN, *B.* **36**, 3525). — Farbloses Öl. Kp: 227°; Kp_{16}: 107—108°.

N.N-Dipropyl-propionamidin $C_9H_{20}N_2 = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot C({:}NH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem „Hydrochlorid" des Propioniminoäthyläthers mit 1 Mol.-Gew. Dipropylamin (PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 119). — Flüssig. Kp: 203—204°.

Oxalsäure-mono-propylamid, N-Propyl-oxamidsäure $C_5H_9O_3N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Aus Oxalsäurediäthylester und Propylamin, neben N.N'-Dipropyloxamid (CHANCEL, *Bl.* [3] **7**, 408). — Nadeln. F: 109—110°. Sublimierbar. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — $Ca(C_5H_8O_3N)_2 + 2H_2O$. Krystallisiert auch mit $3H_2O$. 100 Tle. Wasser lösen bei 17° 1,4 Tle.

Oxalsäure-bis-propylamid, N.N'-Dipropyl-oxamid $C_8H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Oxalsäurediäthylester und Propylamin (WALLACH, *A.* **214**, 312). — Blätter. F: 162°. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Chloroform, weniger in Alkohol und Äther.

Kohlensäure-methylester-propylamid, N-Propyl-carbamidsäure-methylester, N-Propyl-urethylan $C_5H_{11}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Chlorameisensäuremethylester und Propylamin in Wasser unter Kühlung (THOMAS, *R.* **9**, 71). — Flüssig. Kp_{755}: 180°. D^{15}: 0,992.

Kohlensäure-äthylester-propylamid, N-Propyl-carbamidsäure-äthylester, N-Propyl-urethan $C_6H_{13}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chlorameisenäthylester und Propylamin in Wasser unter Kühlung (SCHREINER, *J. pr.* [2] **21**, 125). — Kp: 186°.

N-Propyl-harnstoff $C_4H_{10}ON_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Propylisocyanat und Ammoniak (CHANCEL, *Bl.* [3] **9**, 101). Aus schwefelsaurem Propylamin und Kaliumcyanat (CH., *Bl.* [3] **9**, 102). — F: 107°.

N.N'-Dipropyl-harnstoff, symm. Dipropylharnstoff $C_7H_{16}ON_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Dipropyl-thioharnstoff mit feuchtem Quecksilberoxyd (HECHT, *B.* **23**, 285). Aus Propylisocyanat und Propylamin in Wasser (CHANCEL, *Bl.* [3] **9**, 104). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 105° (H.), 104° (CH.). Kp: 255° (CH.). Schwer löslich in kaltem Wasser, reichlich in Alkohol, Äther und warmem Benzol (CH.).

N-Propyl-N'-butyryl-harnstoff $C_8H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei Einw. von Alkali auf ein Gemisch von 2 Mol.-Gew. Butyramid und 1 Mol.-Gew. Brom (A. W. HOFMANN, *B.* **15**, 757). — Blättchen. F: 99°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Äther.

N-Propyl-thioharnstoff $C_4H_{10}N_2S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Aus Propylsenföl und Ammoniak (HECHT, *B.* **23**, 283). — Monoklin-prismatische (HAUSHOFER, *B.* **23**, 283; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 557) Täfelchen (aus Alkohol) (H.). F: 110° (H.). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser (H.).

N-Methyl-N'-propyl-thioharnstoff $C_5H_{12}N_2S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus Propylamin und Methylsenföl (HECHT, *B.* **23**, 284). Aus Methylamin und Propylsenföl (H.). — Blättchen (aus ganz verd. Alkohol). F: 79°. Äußerst leicht löslich in Aceton und Chloroform, sehr leicht in Alkohol, leicht in Äther, CS_2 und Benzol, schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Ligroin.

N-Äthyl-N'-propyl-thioharnstoff $C_6H_{14}N_2S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Propylamin und Äthylsenföl (HECHT, *B.* **23**, 284). Aus Äthylamin und Propylsenföl (H.). — Blättchen. F: 52°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser.

N.N'-Dipropyl-thioharnstoff $C_7H_{16}N_2S = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH)_2CS$. *B.* Entsteht neben Propylsenföl, wenn man propyldithiocarbamidsaures Propylamin, gelöst in Alkohol, mit einer konz. wäßr. Lösung von Quecksilberchlorid versetzt und dann im Dampfstrom destilliert (HECHT, *B.* **23**, 284). — Blättchen (aus Wasser). F: 71° (H.), 68° (CHANCEL, *C. r.* **116**, 62). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem (H.).

ω-Propyl-dithiobiuret $C_5H_{11}N_3S_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Man gibt Propylsenföl zu einer alkoh. Lösung von Natriumcyanamid, löst den Rückstand der alkoh. Lösung in Wasser, gibt NH_4Cl hinzu und behandelt die wäßr. Lösung erst in der Kälte, dann bei Siedehitze mit NH_3 und H_2S (HECHT, *B.* **25**, 754). — Krystallpulver (aus Wasser). F: 121°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

S-Methyl-N-propyl-N'-cyan-isothioharnstoff $C_6H_{11}N_3S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(S \cdot CH_3):N \cdot CN$. Zur Konstitution vgl.: WHEELER, JAMIESON, *Am. Soc.* **25**, 719. — *B.* Aus der Natriumverbindung des N-Propyl-N'-cyan-thioharnstoffs und Methyljodid (HECHT, *B.* **23**, 1662). — Blättchen. F: 115°.

S-Äthyl-N-propyl-N'-cyan-isothioharnstoff $C_7H_{13}N_3S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(S \cdot C_2H_5):N \cdot CN$. Zur Konstitution vgl.: WHE., J., *Am. Soc.* **25**, 719. — *B.* Aus der Natriumverbindung des N-Propyl-N'-cyan-thioharnstoffs und Äthyljodid (H., *B.* **23**, 1662). — Undeutliche Blättchen (aus heißem Wasser). F: 56°.

N.S-Dipropyl-N'-cyan-isothioharnstoff $C_8H_{15}N_3S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3):N \cdot CN$. Zur Konstitution vgl.: WHE., J., *Am. Soc.* **25**, 719. — *B.* Aus der Natriumverbindung des N-Propyl-N'-cyan-thioharnstoffs und Propyljodid (HECHT, *B.* **23**, 1662). — Krystallpulver, aus feinen Nadeln bestehend (aus Wasser). F: 56°.

N-Propyl-S-allyl-N'-cyan-isothioharnstoff $C_8H_{13}N_3S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(S \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2):N \cdot CN$. Zur Konstitution vgl.: WHE., J., *Am. Soc.* **25**, 719. — *B.* Aus der Natriumverbindung des N-Propyl-N'-cyan-thioharnstoffs und Allyljodid (H., *B.* **23**, 1662). — Krystallmasse (aus Wasser). F: 50,5°.

N-Propyl-dithiocarbamidsäure $C_4H_9NS_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS_2H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus gleichmolekularen Mengen Propylamin, CS_2 und NaOH (DELÉPINE, *C. r.* **144**, 1126; *Bl.* [4] **3**, 643). — $NaC_4H_8NS_2 + 4H_2O$. Farblose, an der Luft verwitternde Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Verliert das Wasser im Trockenschrank ohne merkliche Zersetzung (D., *C. r.* **146**, 982; *Bl.* [4] **3**, 649). — $CuC_4H_8NS_2$. Orangegelbe Krystalle. Schwer löslich in den organischen Lösungsmitteln (D., *Bl.* [4] **3**, 652).

N.N'-Dipropyl-thiuramdisulfid $C_8H_{16}N_2S_4 = [CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot S-]_2$. *B.* Aus eiskalter alkoh. Lösung von Propylamin und CS_2 mit berechneter Menge Jod (v. BRAUN, *B.* **35**, 821). — F: 58°. — Zersetzt sich beim Stehen rascher als die niederen Homologen.

N-Methyl-N-propyl-harnstoff $C_5H_{12}ON_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem Methylpropylamin und Kaliumcyanat (STÖRMER, LEPEL, *B.* **29**, 2114). — Schuppen (aus siedendem Benzol). F: 95°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, siedendem Benzol und Chloroform, schwer in Äther und Ligroin.

N.N-Dipropyl-carbamidsäure-methylester, N.N-Dipropyl-urethylan $C_8H_{17}O_2N = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Chlorameisensäuremethylester auf Dipropylamin in Äther in Gegenwart von wäßr. Kalilauge (MC KEE, *Am.* **42**, 21). — Kp_{751}: 191°. Ist in kaltem Wasser bedeutend leichter löslich als in warmem Wasser; leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und in konz. Säuren.

N.N-Dipropyl-carbamidsäure-äthylester, N.N-Dipropyl-urethan $C_9H_{19}O_2N = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Dipropylamin und Chlorameisensäureäthylester (v. BRAUN, *B.* **36**, 2287) in Äther in Gegenwart von Kalilauge (MC KEE, *Am.* **42**, 22). — Flüssig. Kp_{749}: 200° (MC K.); Kp_{20}: 97° (v. B.).

N.N-Dipropyl-carbamidsäure-chlorid $C_7H_{14}ONCl = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot COCl$. *B.* Durch Destillation von trocknem Dipropylammoniumchlorid im Phosgenstrom (v. BRAUN, *B.* **36**, 2273). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{12}: 100—104°.

N.N-Dipropyl-harnstoff, asymm. Dipropylharnstoff $C_7H_{16}ON_2 = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus schwefelsaurem Dipropylamin und KCNO (VAN DER ZANDE, *R.* **8**, 229). Aus O-Methyl-N.N-dipropyl-isoharnstoff $(C_3H_7)_2N \cdot C(O \cdot CH_3):NH$ beim Erwärmen mit Salzsäure (MC KEE, *Am.* **42**, 20). — Nadeln (aus Ligroin) (v. D. Z.). F: 76° (Z.); 57° (CHANCEL, *Bl.* [3] **9**, 103). Äußerst löslich (v. D. Z.). — $C_7H_{16}ON_2 + 2HNO_3$. Bei niedriger Temperatur krystallinisch (v. D. Z.). — Oxalat $2C_7H_{16}ON_2 + C_2H_2O_4$. Nadeln. F: 103° (v. D. Z.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

N.N.N'.N'-Tetrapropyl-harnstoff $C_{13}H_{28}ON_2 = [(CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N]_2CO$. *B.* Aus Dipropylamin und Phosgen in Benzol (CHANCEL, *Bl.* [3] **11**, 936). — Sirup. Kp: 258°. D^0: 0,905.

Äthyliden-bis-[N.N-dipropyl-harnstoff] $C_{16}H_{34}O_2N_4 = [(CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N\cdot CO\cdot NH]_2CH\cdot CH_3$. *B.* Aus N.N-Dipropyl-harnstoff und Acetaldehyd in äther. Lösung (VAN DER ZANDE, *R.* **8**, 237). — Krystalle (aus Äther). F: 113°. Sehr leicht löslich in Äther.

N-[β.β.β-Trichlor-α-oxy-äthyl]-N'.N'-dipropyl-harnstoff $C_9H_{17}O_2N_2Cl_3 = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH(OH)\cdot CCl_3$. *B.* Aus N.N-Dipropyl-harnstoff mit Chloral in Äther (VAN DER ZANDE, *R.* **8**, 240). — Krystalle (aus Äther). F: 128°.

Hydrat $C_9H_{19}O_3N_2Cl_3$. *B.* Durch Mischen gleichmolekularer Mengen N.N-Dipropylharnstoff und Chloralhydrat in wäßr. Lösung (V. D. Z.). — F: 51°.

Önanthyliden-bis-[N.N-dipropyl-harnstoff] $C_{21}H_{44}O_2N_4 = [(CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N\cdot CO\cdot NH]_2CH\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Aus N.N-Dipropyl-harnstoff und Önanthol in Äther (VAN DER ZANDE, *R.* **8**, 243). — F: 113°.

O-Methyl-N.N-dipropyl-isoharnstoff $C_8H_{18}ON_2 = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N\cdot C(O\cdot CH_3):NH$. *B.* Eine methylalkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. Dipropylcyanamid wird mit einer methylalkoh. Lösung von 1,1 Mol.-Gew. Natriummethylat $1^1/_2$ Stunden lang auf 65° erhitzt (MC KEE, *Am.* **36**, 209; **42**, 20). — Öl. Kp_{48}: 203°; Kp_{19}: 98°; D_4^{17}: 0,9103; in kaltem Wasser leichter löslich als in warmem (MC K., *Am.* **36**, 209). — Geht beim Erhitzen mit Salzsäure in Dipropylharnstoff über (MC K., *Am.* **42**, 21). — $C_8H_{18}ON_2 + HCl$. Geht beim Erwärmen unter Abspaltung von Methylchlorid in Dipropylharnstoff über (MC K., *Am.* **42**, 20).

O-Äthyl-N.N-dipropyl-isoharnstoff $C_9H_{20}ON_2 = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N\cdot C(O\cdot C_2H_5):NH$. *B.* Bei Einw. von Natriumäthylat auf Dipropylcyanamid in Alkohol (MC KEE, *Am.* **42**, 22). — Kp_{10}: 92°. — Wird bei 50-stündigem Erhitzen auf 100° nicht merkbar zersetzt.

Dipropylcyanamid $C_7H_{14}N_2 = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N\cdot CN$. *B.* Aus Dipropylamin und Bromcyan in Äther (WALLACH, *B.* **32**, 1873). Aus Dipropylamin mit Kaliumcyanid und Brom in Wasser (CHANCEL, *C. r.* **116**, 329; *Bl.* [3] **9**, 239). Aus N-Chlor-dipropylamin mit Kaliumcyanid in Alkohol (BERG, *C. r.* **116**, 327; *A. ch.* [7] **3**, 354). Neben anderen Produkten bei der Einw. von Bromcyan auf Dipropylaminoacetonitril $(C_3H_7)_2N\cdot CH_2\cdot CN$ (v. BRAUN, *B.* **40**, 3940). Aus Dipropylaminoessigsäureäthylester $(C_3H_7)_2N\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ und Bromcyan (v. BR., *B.* **40**, 3941). Aus Tripropylamin, Äthyldipropylamin oder Methyldipropylamin und Bromcyan (v. BR., *B.* **33**, 1447). Aus Tetrapropylmethylendiamin und Bromcyan in Äther, neben einer ätherunlöslichen Verbindung (v. BR., RÖVER, *B.* **36**, 1198). Aus Dipropylbenzylamin und Bromcyan, neben Benzylbromid (v. BR., SCHWARZ, *B.* **35**, 1282). — *Darst.* 20,2 g (1 Mol.-Gew.) Dipropylamin werden einer Lösung von 69 g Kaliumcyanid (4,5 Mol.-Gew.) in 200 ccm Wasser zugesetzt; zu dem Gemisch fügt man bei einer 15° nicht übersteigenden Temperatur eine Lösung von 11 ccm (1.1 Mol.-Gew.) Brom in 60 ccm Ligroin in Portionen von etwa 1 ccm. Man trennt dann die Ligroinschicht ab, wäscht sie mit verd. Natronlauge, trocknet mit Calciumchlorid, dampft das Ligroin ab und fraktioniert das verbleibende Öl im Vakuum (MC KEE, *Am.* **36**, 208). — Flüssig. Wird bei —50° nicht fest (CH.). Kp_{770}: 220° (CH.); Kp_{21}: 107° (CH.); Kp_{18}: 104° (BE.); Kp_{15}: 100° (v. BR., *B.* **40**, 3941); Kp_{11}: 95° (MC K.); Kp_{10}: 88—90° (W.). D^0: 0,887 (BE.); D^0: 0,88 (CH.); D_4^{20}: 0,8616 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 218). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther (CH.). $n_\alpha^{24,4}$: 1,42744; $n_D^{24,4}$: 1,42979; $n_\gamma^{24,4}$: 1,44006 (BRÜHL). — Liefert mit Hydroxylamin in methylalkoh. Lösung das Oxim des N.N-Dipropyl-harnstoffs (s. u.) (v. BR., SCHWARZ, *B.* **36**, 3661). Gibt mit H_2S in alkoh.-ammoniakalischer Lösung N.N-Dipropyl-thioharnstoff (W.).

N'-Oxy-N.N-dipropyl-guanidin, Oxim des N.N-Dipropyl-harnstoffs $C_7H_{17}ON_3 = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N\cdot C(:N\cdot OH)\cdot NH_2$. *B.* Aus Dipropylcyanamid und Hydroxylamin in methylalkoh. Lösung (v. BRAUN, SCHWARZ, *B.* **36**, 3661). — F: 115°. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

N.N-Dipropyl-thiocarbamidsäure-chlorid $C_7H_{14}NClS = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N\cdot CSCl$. *B.* Aus Dipropylamin, gelöst in Wasser, mit Thiophosgen, gelöst in Chloroform (BILLETER, v. PURY, *B.* **26**, 1686; vgl. B., *B.* **20**, 1629). — Flüssig. Kp_{10}: 124,2—124,3° (B., v. P.).

N.N-Dipropyl-thioharnstoff $C_7H_{16}N_2S = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus Dipropylcyanamid und H_2S in alkoh. Ammoniak (WALLACH, *B.* **32**, 1874). — F: 67°.

N-Äthyl-N'.N'-dipropyl-thioharnstoff $C_9H_{20}N_2S = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Dipropylamin und Äthylsenföl in Petroläther (BILLETER, v. PURY, *B.* **26**, 1686). — Krystalle. F: 34—34,5°.

N.N-Dipropyl-dithiocarbamidsäure-methylester, N.N-Dipropyl-dithiourethylan $C_8H_{17}NS_2 = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N\cdot CS_2\cdot CH_3$. *B.* Man löst 2 Mol.-Gew. Dipropylamin und 1 Mol.-Gew. CS_2 in Alkohol und fügt 1 Mol.-Gew. Methyljodid hinzu (DELÉPINE, *C. r.* **134**, 715; *Bl.* [3] **27**, 588). — F: gegen 0°. Kp_{760}: 275°; Kp_{77}: 193°. D^0: 1,0475; D_4^{13}: 1,0377.

N.N-Dipropyl-dithiocarbamidsäure-äthylester, N.N-Dipropyl-dithiourethan $C_9H_{19}NS_2 = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot CS_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chlordithioameisensäureäthylester und Dipropylamin in äther. Lösung unter Kühlung (v. BRAUN, *B.* **35**, 3378). — Gelbes Öl. Kp_{28}: 170—172°.

N.N-Dipropyl-dithiocarbamidsäure-propylester $C_{10}H_{21}NS_2 = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot CS_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Dipropylamin, CS_2 und Propyljodid (v. BRAUN, *B.* **35**, 3380). — Geruchlose Flüssigkeit. Kp_{10}: 159—160°.

N.N.N'.N'-Tetrapropyl-thiuramdisulfid $C_{14}H_{28}N_2S_4 = [(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot CS \cdot S-]_2$. *B.* Man behandelt eine alkoh. Lösung von dipropyldithiocarbamidsaurem Dipropylamin, erhalten aus Dipropylamin und CS_2, unter Kühlung mit Jod (v. BRAUN, *B.* **35**, 820). — F: 50°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Dipropylcarbodiimid $C_7H_{14}N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N:C:N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von N.N'-Dipropylthioharnstoff mit gelbem HgO (und Benzol) (CHANCEL, *Bl.* [3] **9**, 239). — Bleibt bei —50° flüssig (CH.). Kp: 171°; Kp_{28}: 80° (CH.). D^0: 0,86 (CH.); D_4^{23}: 0,8381 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 218). n_α^{23}: 1,44253; n_D^{23}: 1,44541; n_γ^{23}: 1,45830 (B.).

Propylisothiocyanat, Propylsenföl $C_4H_7NS = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N:CS$. *Darst.* Man versetzt 1 Mol.-Gew. Propylamin, gelöst in der 3—4-fachen Menge Wasser, mit 1 Mol.-Gew. CS_2, dann mit 1 Mol.-Gew. NaOH, verdünnt die Lösung mit Wasser, fügt etwas mehr als 1 Mol.-Gew. basisches Bleiacetat hinzu und erhitzt (DELÉPINE, *C. r.* **144**, 1126; *Bl.* [4] **3**, 642). — Flüssig. Kp_{743}: 152,7°; D^0: 0,9909; $D^{19,4}$: 0,9304 (HECHT, *B.* **23**, 282).

Dithiokohlensäure-dimethylester-propylimid $C_6H_{13}NS_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N:C(S \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von 2 Mol.-Gew. Methyljodid auf das Reaktionsprodukt aus 2 Mol.-Gew. Propylamin und 1 Mol.-Gew. CS_2 in alkoholischer Lösung (DELÉPINE, *C. r.* **134**, 108; *Bl.* [3] **27**, 58, 62). — Kp: 219°. D_4^0: 1,0597; $D_4^{16,5}$: 1,0451. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — $C_6H_{13}NS_2 + HCl + HgCl_2$. F: 92°. — $C_6H_{13}NS_2 + HCl + 2HgCl_2$. F: 87—88°. — $C_6H_{13}NS_2 + HI + HgI_2$. Gelbe Nadeln. F: 90°. — $2C_6H_{13}NS_2 + 2HCl + PtCl_4$. F: 151°.

N.N-Dipropyl-α-oxy-isobutyramidin $C_{10}H_{22}ON_2 = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot C(:NH) \cdot C(OH)(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des α-Oxy-isobutyriminoäthyläthers mit Dipropylamin (PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 135).

Linksdrehendes Oxybernsteinsäure-bis-propylamid, Bis-propylamid der l-Äpfelsäure $C_{10}H_{20}O_3N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Tl. Propylamin und $1^1/_2$ Tln. l-Äpfelsäure-diäthylester bei 60° (MAC CRAE, *Soc.* **83**, 1325; FRANKLAND, DONE, *Soc.* **89**, 1863). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther) (F., D.). F: 126° (F., D.), 125,5° (MAC C.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol (F., D.), schwer in kaltem Benzol (MAC C.). $[\alpha]_D^{20}$: —41,90° in Pyridin (p = 4,530), —52,91° in Methylalkohol (p = 5,020), —53,43° in Eisessig (p = 4,278) (F., D.); $[\alpha]_D^{17}$: —41,9° in Pyridin (4,789 g in 100 ccm Lösung); $[\alpha]_D^{19}$: —46,9° in Eisessig (4,798 g in 100 ccm Lösung) (MAC C.).

Rechtsdrehendes α.α'-Dioxy-bernsteinsäure-bis-propylamid, Bis-propylamid der d-Weinsäure $C_{10}H_{20}O_4N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus d-Weinsäure-dimethylester und Propylamin in absol. Alkohol (FRANKLAND, TWISS, *Soc.* **89**, 1854). — Platten (aus Alkohol + Essigester). F: 216°. Leicht löslich in heißem Alkohol, ziemlich schwer in Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: + 123,9° in Pyridin (p = 4,741), + 124,8° in Methylalkohol (p = 4,857), + 112,1° in Wasser (p = 2,717).

Unterchlorigsäure-propylamid, N-Chlor-propylamin, Propylchloramin $C_3H_8NCl = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NHCl$. *B.* Aus Propylammoniumchlorid und Natriumhypochloritlösung (BERG, *C. r.* **116**, 327; *A. ch.* [7] **3**, 315, 321). — Stechend riechendes Öl. Erstarrt nicht bei —50°. Nicht destillierbar. D^0: 1,021.

Unterchlorigsäure-dipropylamid, N-Chlor-dipropylamin, Dipropylchloramin $C_6H_{14}NCl = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2NCl$. *B.* Aus Dipropylammoniumchlorid und Natriumhypochloritlösung (BERG, *C. r.* **116**, 327; *A. ch.* [7] **3**, 315, 322). — Flüssig. Kp_{771}: 143°. D^0: 0,923. — Gibt mit Kaliumcyanid in Alkohol Dipropylcyanamid.

N.N-Dichlor-propylamin, Propyldichloramin $C_3H_7NCl_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NCl_2$. *B.* Durch Zugeben einer konz. Lösung von Propylammoniumchlorid zu überschüssiger kochender Chlorkalklösung (BERG, *A. ch.* [7] **3**, 316, 321). — Gelbes Öl. Erstarrt nicht bei —50°; Kp_{760}:

117°; D^0: 1,177 (BE., *C. r.* **116**, 327; *A. ch.* [7] **3**, 321). D_4^{23}: 1,1454 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 214). n_α^{23}: 1,44940; n_D^{23}: 1,45248; n_γ^{23}: 1,46595 (BR.).

Schwefligsäure-mono-propylamid, Propylamin-N-sulfinsäure, N-Propyl-thionamidsäure $C_3H_9O_2NS = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_2H$. *B.* Aus Propylamin und SO_2 in Äther (MICHAELIS, STORBECK, *A.* **274**, 193). — Pulver. Hygroskopisch. In Wasser und Alkohol sehr leicht löslich.

Schwefligsäure-propylimid, Thionylpropylamin $C_3H_7ONS = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N:SO$. *B.* Aus Propylamin und $SOCl_2$ in Äther (MICHAELIS, STORBECK, *A.* **274**, 190). — Öl. Kp: 104°. Leichter als Wasser. — Gibt beim Schütteln mit Wasser Propylthionamidsäure.

Schwefelsäure-mono-dipropylamid, Dipropylamin-N-sulfonsäure, N.N-Dipropyl-sulfamidsäure $C_6H_{15}O_3NS = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot SO_3H$. *B.* Durch Einw. von Sulfurylchlorid auf Dipropylamin und Kochen des erhaltenen Chlorids mit Wasser (MAMLOCK, WOLFFENSTEIN, *B.* **34**, 2503). Aus N.N-Dipropyl-hydroxylamin $(C_3H_7)_2N \cdot OH$ und $33\,^0/_0$iger $NaHSO_3$-Lösung (M., W., *B.* **33**, 160). — Krystallmasse (aus Benzol + Ligroin). F: 135°.

„Anhydrotripropylsulfamidsäure" $C_9H_{21}O_3NS = (C_3H_7)_3N\langle{}^{SO_2}_{O}$ (?) s. bei Tripropylamin (S. 140).

Salpetrigsäure-methylpropylamid, N-Nitroso-methylpropylamin, Methylpropylnitrosamin $C_4H_{10}ON_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot CH_3$. *B.* Aus salzsaurem Methylpropylamin in Wasser und etwas Schwefelsäure, durch überschüss. Natriumnitritlösung (STÖRMER, LEPEL, *B.* **29**, 2115). — Gelbe, campherähnlich riechende Flüssigkeit. Kp: 175—176°.

N-Nitroso-äthylpropylamin, Äthylpropylnitrosamin $C_5H_{12}ON_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit auf eine abgekühlte schwefelsaure Lösung von Äthylpropylamin (COMANDUCCI, ARENA, *C.* **1907** II, 1397). — Grünlichgelbes Öl. Kp: 195°.

N-Nitroso-dipropylamin, Dipropylnitrosamin $C_6H_{14}ON_2 = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot NO$. *B.* Aus Dipropylamin und salpetriger Säure (VINCENT, *C. r.* **103**, 209). Aus Dipropylamin und NOCl unter Kühlung (W. SSOLONINA, Ж. **30**, 449; *C.* **1898** II, 888). Eine Verbindung $C_6H_{14}ON_2$, die vielleicht als N-Nitroso-dipropylamin aufzufassen ist, entsteht neben anderen Produkten beim Kochen einer wäßr. Lösung von salpetrigsaurem Propylamin (LINNEMANN, SIERSCH, *A.* **144**, 144; vgl. L., *A.* **161**, 48). Reinigung von N-Nitroso-dipropylamin durch Behandlung mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung: VORLÄNDER, WALLIS, *A.* **345**, 288. — Hellgelbes Öl. Kp: 205,9° (korr.) (V.). Kp_{22}: 104—105°; Kp_{18}: 95,3° (O. SCHMIDT, *Ph. Ch.* **58**, 518). D^0: 0,931 (V.); $D_4^{16,8}$: 0,9182 (O. SCH., *B.* **36**, 2477); D_4^{20}: 0,9163 (O. SCH., *Ph. Ch.* **58**, 525). Fast unlöslich in Wasser (V.). n_α^{20}: 1,44161; n_D^{20}: 1,44458; n_γ^{20}: 1,45965 (O. SCH., *Ph. Ch.* **58**, 525).

N-Nitroso-propylacetamid, N-Nitroso-N-acetyl-propylamin $C_5H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von $NaNO_2$ auf Acetpropylamid in Gegenwart verdünnter Schwefelsäure (CHANCEL, *Bl.* [3] **13**, 125). — Flüssig. D^{15}: 1,035. Zerfällt von 100° an in Essigsäure, Propylen und Propylacetat.

Salpetersäure-propylamid, N-Nitro-propylamin $C_3H_8O_2N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NO_2$ s. **Propylnitramin**, Syst. No. 395.

N-Nitro-methylpropylamin, Methylpropylnitramin $C_4H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$. Über eine Verbindung, die vielleicht diese Formel hat, vgl. bei Methylnitramin, Syst. No. 395.

N-Nitro-äthylpropylamin, Äthylpropylnitramin $C_5H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(NO_2) \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Propyljodid auf die Kaliumverbindung des Äthylnitramins (neben einem in geringeren Mengen entstehenden Isomeren vom Kp_{20}: 65°) (UMBGROVE, FRANCHIMONT, *R.* **17**, 274). — Farblose Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. Kp_{22}: 108°; D^{15}: 1,028 (U., F.). — Liefert durch Erhitzen mit Kalilauge Propylamin, Acetaldehyd und KNO_2 (U., F.). Bleibt mit $40\,^0/_0$iger Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temp. unverändert (F., U., *R.* **17**, 290).

N-Nitro-dipropylamin, Dipropylnitramin $C_6H_{14}O_2N_2 = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot NO_2$. Über eine Verbindung, die vielleicht diese Formel hat, vgl. bei Propylnitramin, Syst. No. 395.

N.N'-Dinitro-N.N'-dipropyl-oxamid $C_8H_{14}O_6N_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(NO_2) \cdot CO \cdot CO \cdot N(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Nitrieren von N.N'-Dipropyl-oxamid (UMBGROVE, FRANCHIMONT, *R.* **17**, 272). — Tafeln (aus Alkohol). F: 44°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther.

N-Nitro-N-propyl-carbamidsäure-methylester $C_5H_{10}O_4N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *Darst.* Man tröpfelt 1 Tl. Propylcarbamidsäuremethylester in 3—4 Tle. eiskalte,

höchst konz. Salpetersäure, gießt das Gemisch auf angefeuchtete Sodakrystalle und schüttelt mit Äther aus (THOMAS, *R.* **9**, 71). — Bleibt bei —20° flüssig. Explodiert bei 200°. D^{15}: 1,187.

Phosphorigsäure-dichlorid-propylamid, „Propylamin-N-chlorphosphin" $C_3H_8NCl_2P = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot PCl_2$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Propylamin und 1 Mol.-Gew. PCl_3 in Petrolätherlösung (MICHAELIS, *A.* **326**, 149). — Flüssig. Kp_{10}: 97°. D^{15}: 1,226.

Phosphorigsäure-dichlorid-dipropylamid, „Dipropylamin-N-chlorphosphin" $C_6H_{14}NCl_2P = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot PCl_2$. *B.* Aus 10 g Dipropylamin und PCl_3 (MICHAELIS, *A.* **326**, 155). Aus salzsaurem Dipropylamin und überschüssigem PCl_3 (Ausbeute 92% der Theorie) (M.). — Kp: 220—223°. Kp_{11}: 95°.

Phosphorigsäure-äthylester-bis-dipropylamid, „sekundäres Dipropylamin-N-äthoxylphosphin" $C_{14}H_{33}ON_2P = [(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N]_2P \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4 Mol.-Gew. Dipropylamin und 1 Mol.-Gew. $PCl_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ in Äther unter Kühlung (M., *A.* **326**, 161, 164). — Farblose Flüssigkeit von starkem Phosphingeruch. Kp_{20}: 143—147° (M., *A.* **326**, 164).

Phosphorigsäure-tris-dipropylamid, „Dipropylamin-N-phosphin" $C_{18}H_{42}N_3P = [(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N]_3P$. *B.* Aus 6 Mol.-Gew. Dipropylamin und 1 Mol.-Gew. PCl_3 (MICHAELIS, *A.* **326**, 169). Aus Phosphorigsäure-dichlorid-dipropylamid mit 4 Mol.-Gew. Dipropylamin (M., *A.* **326**, 169). — Flüssig. Kp: 310—315°; Kp_{15}: 160—165°.

Jodmethylat des Phosphorigsäure-tris-dipropylamids $C_{19}H_{45}N_3IP = [(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N]_3P(CH_3)I$ (?). *B.* Aus Phosphorigsäure-tris-dipropylamid mit CH_3I in Äther (M., *A.* **326**, 170). — Nadeln. F: 83—84°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Phosphorsäure-dichlorid-propylamid, „Propylamin-N-oxychlorphosphin" $C_3H_8ONCl_2P = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot POCl_2$. *B.* Aus Propylammoniumchlorid bei mehrstündigem Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. $POCl_3$ am Rückflußkühler (M., *A.* **326**, 172). — Flüssig. Kp_{16}: 146°.

Phosphorsäure-chlorid-bis-propylamid, „sekundäres Propylamin-N-oxychlorphosphin" $C_6H_{16}ON_2ClP = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH)_2POCl$. *B.* Aus 3½ Mol.-Gew. Propylamin und 1 Mol.-Gew. $POCl_3$ in wasserfreiem Äther (M., *A.* **326**, 175). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 88°.

Phosphorsäure-tris-propylamid, „Propylamin-N-phosphinoxyd" $C_9H_{24}ON_3P = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH)_3PO$. *B.* Bei Einw. von 6 Mol.-Gew. Propylamin auf 1 Mol.-Gew. $POCl_3$ in Ätherlösung unter Abkühlung (M., *A.* **326**, 177). — Dicke, fast farblose Flüssigkeit.

Thiophosphorsäure-O.O-diäthylester-propylamid $C_7H_{18}O_2NSP = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot PS(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Thiophosphorsäure-dichlorid-propylamid mit alkoh. Natriumäthylatlösung (M., *A.* **326**, 203). — Schwachgelbe ölige Flüssigkeit. Kp_{11}: 98°. D^{15}: 1,005.

Thiophosphorsäure-dichlorid-propylamid, „Propylamin-N-sulfochlorphosphin" $C_3H_8NCl_2SP = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot PSCl_2$. *B.* Aus 9,5 g salzsaurem Propylamin und 34 g $PSCl_3$ (M., *A.* **326**, 203). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{17}: 121°.

Thiophosphorsäure-tris-propylamid, „tertiäres Propylamin-N-phosphinsulfid" $C_9H_{24}N_3SP = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH)_3PS$. *B.* Aus 11,5 g Propylamin und 5 g $PSCl_3$ in Äther (M., *A.* **326**, 207). — Nadeln (aus Petroläther). F: 73°.

Trimolekulares Metaphosphorsäure-dipropylamid, trimolekulares „Phosphinodipropylamin" $C_{18}H_{42}O_6N_3P_3 = [(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot PO_2]_3$. *B.* Aus Phosphorsäure-äthylesterchlorid-dipropylamid durch Destillation im Vakuum (M., *A.* **326**, 192). — Dicke zähe Flüssigkeit. Kp_{10}: 240°.

Phosphorsäure-diäthylester-dipropylamid $C_{10}H_{24}O_3NP = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot PO(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Phosphorsäure-dichlorid-dipropylamid mit alkoh. Natriumäthylatlösung (M., *A.* **326**. 180, 185). — Stark riechende, an Birnenöl erinnernde Flüssigkeit. Kp_{12}: 105° bis 110°. D^{15}: 0,975.

Phosphorsäure-äthylester-chlorid-dipropylamid, „Dipropylamin-N-äthoxyloxychlorphosphin" $C_8H_{19}O_2NClP = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot PO(Cl) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phosphorsäure-äthylester-dichlorid $C_2H_5 \cdot O \cdot POCl_2$ mit 2 Mol.-Gew. Dipropylamin in trocknem Äther (M., *A.* **326**, 189). — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Gibt, im luftverdünnten Raume erhitzt, unter Abspaltung von C_2H_5Cl das trimolekulare Metaphosphorsäuredipropylamid.

Phosphorsäure-dichlorid-dipropylamid, „Dipropylamin-N-oxychlorphosphin" $C_6H_{14}ONCl_2P = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot POCl_2$. *B.* Aus 40 g Dipropylamin in 100 g Äther und 35 g $POCl_3$ in 200 g Äther (MICHAELIS, LUXEMBOURG, *B.* **29**, 712; M., *A.* **326**, 184). Aus Orthophosphorsäure-tetrachlorid-dipropylamid $(C_3H_7)_2N \cdot PCl_4$ durch Zers. an der Luft bezw. mit Wasser (M., *A.* **326**, 158). — Pfefferminzartig riechende Flüssigkeit. Kp: 243—244° (M.); Kp_{80}: 170° (M., L.); Kp_{20}: 123° (M.). D^{13}: 1,1799; n_D: 1,4653 (M., L.).

Orthophosphorsäure-tetrachlorid-dipropylamid $C_6H_{14}NCl_4P = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot PCl_4$. *B.* Aus Phosphorigsäure-dichlorid-dipropylamid in $CHCl_3$ durch Sättigen mit Chlor

(M., *A.* **326**, 158). — Weiße, an der Luft rauchende und zerfließliche Masse. Geht leicht in Phosphorsäure-dichlorid-dipropylamid (S. 147) über. — Verbindung mit Phosphorpentachlorid $C_6H_{14}NCl_4P + PCl_5$. *B.* Bei Einw. von salzsaurem Dipropylamin in $CHCl_3$ auf PCl_5 (M., *A.* **326**, 159). Weiße nadelförmige Krystalle. Raucht an der Luft. Zersetzt sich bei etwa 220—221°. Liefert mit trocknem SO_2 Phosphorsäure-dichlorid-dipropylamid, $POCl_3$ und $SOCl_2$. Zerfließt an der Luft bezw. zersetzt sich mit Wasser zu Phosphorsäure-dichlorid-dipropylamid.

Phosphorsäure-äthylester-bis-dipropylamid $C_{14}H_{33}O_2N_2P = [(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N]_2PO \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Phosphorigsäure-äthylester-bis-dipropylamid durch 30%ige Wasserstoffsuperoxydlösung (M., *A.* **326**, 165). — Farbloses Öl. Kp_{20}: 164—166°.

Phosphorsäure-tris-dipropylamid, „tertiäres Dipropylamin-N-phosphinoxyd" $C_{18}H_{42}ON_3P = [(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N]_3PO$. *B.* Aus Phosphorsäure-dichlorid-dipropylamid durch Erhitzen mit überschüssigem Dipropylamin im Rohr (M., *A.* **326**, 199, 200). — Öl.

Thiophosphorsäure-dichlorid-dipropylamid, „Dipropylamin-N-sulfochlorphosphin" $C_6H_{14}NCl_2SP = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot PSCl_2$. *B.* Aus 30 g Dipropylamin und 25 g $PSCl_3$ bei 2-stdg. Erhitzen auf 120° (Michaelis, Luxembourg, *B.* **29**, 713; M., *A.* **326**, 212). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 240—245° (Zers.). Kp_{15}: 132—134°. D^{15}: 1,077.

Thiophosphorsäure-O-äthylester-bis-dipropylamid $C_{14}H_{33}ON_2SP = [(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N]_2PS \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 10 g Phosphorigsäure-äthylester-bis-dipropylamid beim Erhitzen mit 3,3 g Schwefel auf 115° (Michaelis, *A.* **326**, 165). — Gelblichbraunes Öl von unangenehmem Geruch. Kp_{22}: 178—180°.

Borsäure-dichlorid-dipropylamid, „Dipropylamin-N-chlorborin" $C_6H_{14}NCl_2B = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot BCl_2$. *B.* Durch Einw. von BCl_3 auf Dipropylamin (Michaelis, Luxembourg, *B.* **29**, 715). — Flüssig. Kp_{45}: 99°.

2-Chlor-1-amino-propan, β-Chlor-α-amino-propan, β-Chlor-propylamin $C_3H_8NCl = CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Abdampfen von Methyldimethylenimin $\begin{matrix} CH_3 \cdot CH \\ CH_2 \end{matrix} \!\!>\! NH$ (Syst. No. 3036) mit Salzsäure (Gabriel, v. Hirsch, *B.* **29**, 2750). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

3-Chlor-1-amino-propan, γ-Chlor-α-amino-propan, γ-Chlor-propylamin $C_3H_8NCl = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus [γ-Phenoxy-propyl]-phthalimid und rauchender Salzsäure bei 180° (Lohmann, *B.* **24**, 2636). Durch 2-stdg. Erhitzen von p-Toluolsulfonyl-trimethylenimin $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N <\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}> CH_2$ (Syst. No. 3036) mit 25%iger Salzsäure auf 150° (Howard, Marckwald, *B.* **32**, 2031). — $2C_3H_8NCl + 2HCl + PtCl_4$. Zersetzt sich bei 220° (L.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

Dimethyl-[γ-chlor-propyl]-amin $C_5H_{12}NCl = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Neben Phenol durch 5-stdg. Erhitzen von [γ-Dimethylamino-propyl]-phenyl-äther $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ mit rauchender Salzsäure auf 170—180° (Knorr, Roth, *B.* **39**, 1424). — Stark ammoniakalisch riechendes Öl. Kp_{765}: 134—135° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, mäßig in Wasser (ca. 1 : 12). — Polymerisiert sich bei gewöhnlicher Temp. nur sehr langsam, beim Erhitzen mit Wasser auf 150° ziemlich rasch zum Bis-chlormethylat des Dimethyl-bis-trimethylendiimins $Cl(CH_3)_2N <\begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix}> N(CH_3)_2Cl$ (Syst. No. 3460). — Liefert mit Natriumäthylat bei 150° den Äthyl-[γ-dimethylamino-propyl]-äther $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. — $C_5H_{12}NCl + HCl + AuCl_3$. Blättchen (aus Wasser). F: 150°. Leicht löslich in heißem Wasser. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

Trimethyl-[γ-chlor-propyl]-ammoniumchlorid $C_6H_{15}NCl_2 = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3Cl$. *B.* Beim Erhitzen von Trimethylallylammoniumchlorid mit Salzsäure auf 160° bis 170° (Partheil, *A.* **268**, 188). — $C_6H_{15}NCl_2 + AuCl_3$. Goldglänzende Blättchen. F: 185°. — $2C_6H_{15}NCl_2 + PtCl_4$. Dunkelbraunrote federartige Krystalle. F: 238°.

2-Brom-1-amino-propan, β-Brom-α-amino-propan, β-Brom-propylamin $C_3H_8NBr = CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Das Hydrobromid entsteht bei 2-stdg. Erhitzen von Allylammoniumbromid mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° (Gabriel, Weiner, *B.* **21**, 2675). Durch Erhitzen von β-Oxy-propylamin mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° (Strauss, *B.* **33**, 2826). Beim Verdunsten von Methyldimethylenimin $\begin{matrix} CH_3 \cdot CH \\ CH_2 \end{matrix} \!\!>\! NH$

(Syst. No. 3036) mit Bromwasserstoffsäure (GABRIEL, v. HIRSCH, *B.* **29**, 2750). — *Darst.* Durch 5—6-stdg. Kochen von 150 g Allylsenföl mit 300 ccm Bromwasserstoffsäure (D: 1,49), Filtrieren und 4-stdg. Erhitzen des bei 0° mit HBr gesättigten Filtrates auf 100° (UEDINCK, *B.* **30**, 1125; **32**, 967). — Gibt beim Erwärmen mit Kalilauge Methyldimethylenimin und die Verbindung $C_6H_{14}N_2$ (s. u.) (G., v. H.). Liefert beim Schütteln mit Schwefelkohlenstoff und n-Natronlauge 2-Mercapto-5-methyl-thiazolin $\begin{matrix}CH_3\cdot CH\cdot S \\ CH_2\cdot N\end{matrix}\!\!>\!C\cdot SH$ (Syst. No. 4271) (PH. HIRSCH, *B.* **23**, 967). — $C_3H_8NBr + HBr$. F: 156° (ELFELDT, *B.* **24**, 3220). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

Verbindung $C_6H_{14}N_2$. *B.* Entsteht neben Methyldimethylenimin aus β-Brom-propylammoniumbromid und KOH (G., v. H., *B.* **29**, 2751). — Kp: 143—145°. Gibt die Isonitril-Reaktion.

3-Brom-1-amino-propan, γ-Brom-α-amino-propan, γ-Brom-propylamin $C_3H_8NBr = CH_2Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrobromid entsteht bei 3—4-stdg. Erhitzen von 70 g [γ-Brom-propyl]-phthalimid mit 70 ccm Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) auf 180—220° (GABRIEL, WEINER, *B.* **21**, 2673). — Das Hydrobromid gibt beim Erhitzen mit Kalilauge Trimethylenimin $CH_2<\begin{matrix}CH_2 \\ CH_2\end{matrix}>NH$ (Syst. No. 3036) und die Verbindung $C_6H_{14}N_2$ (s. u.) (G., W.). Das aus dem Hydrobromid durch Natronlauge in Freiheit gesetzte Amin gibt mit CS_2 das μ-Mercapto-penthiazolin $CH_2<\begin{matrix}CH_2\cdot N \\ CH_2\cdot S\end{matrix}>C\cdot SH$ (GABRIEL, SAUER, *B.* **23**, 91). — $C_3H_8NBr + HBr$ (bei 100°). Nadeln (aus Alkohol) oder Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 162° (G., W.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

Verbindung $C_6H_{14}N_2$. *B.* Entsteht neben Trimethylenimin beim Erhitzen von γ-Brom-propylammoniumbromid mit Kalilauge (GABRIEL, WEINER, *B.* **21**, 2678). — Öl. Kp: 160—167°. Mischbar mit Wasser. Gibt die Senföl- und die Isonitril-Reaktion. — $C_6H_{14}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3$ (bei 80°). Goldgelbe mikroskopische Blättchen. — Pikrat $C_6H_{14}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Krystalle. Schmilzt gegen 210° (G., W.). — $C_6H_{14}N + 2HCl + PtCl_4$ (bei 80°). Orangerote Tafeln. Schmilzt unter Zers. gegen 215°.

Trimethyl-[γ-brom-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_6H_{16}ONBr = CH_2Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht aus Trimethylallylammoniumbromid und konz. Bromwasserstoffsäure bei 160° (PARTHEIL, *A.* **268**, 185). Beim längeren Erwärmen von Trimethylenbromid mit 33%iger wäßr. Trimethylaminlösung und Alkohol auf 55°, neben Trimethylen-bis-trimethylammoniumbromid $Br(CH_3)_3N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3Br$ (LUCIUS, *Ar.* **245**, 249). — Das Bromid liefert mit alkoh. Kalilauge bei 100° Trimethylallylammoniumverbindung (L.). — Salze. $C_6H_{15}BrN\cdot Br$. Weiße Krystalldrusen. F: 208°. Leicht löslich in Wasser und absol. Alkohol (L.). — $C_6H_{15}BrN\cdot Cl + AuCl_3$. Braunrote Blättchen. F: 177° (P.). — $2C_6H_{15}BrN\cdot Cl + PtCl_4$. Orangerote Nadeln oder Tafeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 258—259°. Schwer löslich in kaltem Wasser (L.).

Triäthyl-[γ-brom-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_9H_{22}ONBr = CH_2Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_3\cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht aus Triäthylamin und Trimethylenbromid neben Trimethylen-bis-triäthylammoniumbromid (LUCIUS, *Ar.* **245**, 254). — Das Bromid liefert mit alkoh. Kalilauge Triäthylallylammoniumverbindung. — Salze. $C_9H_{21}BrN\cdot Br$. Weiße Krystalle. F: 227—228°. Leicht löslich in Alkohol. — $2C_9H_{21}BrN\cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbene Blättchen. F: 247—249° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser.

2.3-Dibrom-1-amino-propan, β.γ-Dibrom-α-amino-propan, β.γ-Dibrom-propylamin $C_3H_7NBr_2 = CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Allylamin bei Behandlung der salzsauren Lösung mit Brom (HENRY, *B.* **8**, 399), analog das Hydrobromid aus Allylamin in bromwasserstoffsaurer Lösung mit Brom (PAAL, HERMANN, *B.* **22**, 3077). — Öl. Sehr wenig löslich in Wasser (HEN.). Gibt mit alkoholischer Kalilauge β-Bromallylamin (P., *B.* **21**, 3190; P., HER.), mit überschüssiger absol.-alkoh. Natriumäthylatlösung Propargylamin (P., HER.). — Das Hydrochlorid gibt mit Kaliumcyanat in wäßr. Lösung in der Kälte β.γ-Dibrom-propyl-harnstoff (P., HEUPEL, *B.* **24**, 3038), in der Siedehitze das Hydrobromid des 2-Imino-5-brommethyl-isoxazolidins $\begin{matrix}CH_2Br\cdot CH\cdot O \\ CH_2\cdot NH\end{matrix}\!\!>\!C:NH$ (Syst. No. 4271) (RUNDQVIST, *Ar.* **236**, 469). — $C_3H_7NBr_2 + HCl$. Nadeln (aus Wasser), Prismen (aus Alkohol) (HEN.). — $C_3H_7NBr_2 + HBr$. Krystalle (aus Wasser). F: 164°. Schwer löslich in heißem Alkohol und kaltem Wasser, sehr leicht in heißem Wasser (P., HER.). — Chloroaurat. Rote Nadelbüschel. F: 124°. In Wasser ziemlich leicht löslich (P., HER.). — $2C_3H_7NBr_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rote Tafeln (HEN.). — $2C_3H_7NBr_2 + 2HBr + PtCl_4$. Orangerote Blättchen. Schwärzt sich bei 200°, ohne zu schmelzen (P., HER.).

Methyl-[β.γ-dibrom-propyl]-amin $C_4H_9NBr_2 = CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Das Hydrobromid entsteht durch Behandlung von Methylallylammoniumbromid mit 1 Mol.-

Gew. Brom (PARTHEIL, v. BROICH, *B.* **30**, 619). — $C_4H_9NBr_2 + HBr$. F: 179°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, nicht in Äther. — $C_4H_9NBr_2 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in kaltem Alkohol. — $2C_4H_9NBr_2 + 2HCl + PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag.

Dimethyl-[β.γ-dibrom-propyl]-amin $C_5H_{11}NBr_2 = CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Das Hydrobromid entsteht bei der Anlagerung von 1 Mol.-Gew. Brom an bromwasserstoffsaures Dimethylallylamin (PARTHEIL, v. BROICH, *B.* **30**, 620). — $C_5H_{11}NBr_2 + HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, wenig in kaltem Alkohol. — $C_5H_{11}NBr_2 + HBr$. Nadeln. F: 188° bis 189° (Zers.). Schwer löslich in kaltem absol. Alkohol, unlöslich in Äther. Gibt mit überschüssigem Brom ein in rötlichgelben Nadeln krystallisierendes, sehr zersetzliches Perbromid. — $C_5H_{11}NBr_2 + HCl + AuCl_3$. Rötlichgelbe Krystalle. In kaltem Wasser schwer, in Alkohol ziemlich löslich. — $2C_5H_{11}NBr_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. In kaltem Wasser schwer löslich, in Alkohol unlöslich.

Trimethyl-[β.γ-dibrom-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_6H_{15}ONBr_2 = CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht, wenn man Trimethylallylammonium-chlorid oder -bromid in absol. Alkohol mit Brom behandelt und das auskrystallisierte Perbromid $C_6H_{14}NBr_5$ mit Alkohol erwärmt (WEISS, *A.* **268**, 146; PARTHEIL, *A.* **268**, 154). — Das Bromid gibt mit 1 Mol.-Gew. alkoh. Kalilauge Trimethyl-[β-brom-allyl]-ammoniumbromid, mit einem zweiten Mol.-Gew. alkoh. Kalilauge das Bromid $C_6H_{12}N\cdot Br$ der Base $C_6H_{13}ON$ (s. u.), mit einem dritten Mol.-Gew. KOH diese Base selbst (PAR., *B.* **22**, 3318; *A.* **268**, 157, 168). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. feuchtem Silberoxyd auf 1 Mol.-Gew. Trimethyl-[β.γ-dibrom-propyl]-ammoniumbromid entsteht Trimethyl-[β-brom-allyl]-ammoniumbromid; mit überschüssigem feuchtem Silberoxyd entsteht Trimethyl-[β-brom-allyl]-ammoniumhydroxyd (PARTHEIL, *B.* **22**, 3320; *A.* **268**, 168). — Salze. $C_6H_{14}Br_2N\cdot Br$. Krystalle (aus Alkohol). F: 173°. Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol, unlöslich in Chloroform und Äther (PAR.). — $C_6H_{14}Br_2N\cdot Br + Br_2$. Rotgelbe Krystalle (W.; PAR.). — $C_6H_{14}Br_2N\cdot Cl + HCl + AuCl_3$. Citronengelbe Nadeln. F: 148°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem (PAR.).

Base $C_6H_{13}ON = \begin{matrix}CH\\ \vdots\\ CH\end{matrix}\!\!>CH\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ oder $CH{:}C\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. Zur Konstitution vgl. PAAL, *B.* **24**, 3036; PARTHEIL, v. BROICH, *B.* **30**, 618. — *B.* Das Bromid entsteht beim Behandeln von 1 Mol.-Gew. Trimethyl-[β-brom-allyl]-ammoniumbromid (S. 219—220) mit 1 Mol.-Gew. alkoholischer Kalilauge oder von 1 Mol.-Gew. Trimethyl-[β.γ-dibrom-propyl]-ammoniumbromid mit 2 Mol.-Gew. alkoh. Kalilauge (PARTHEIL, *A.* **268**, 160; PAR., v. BROICH, *B.* **30**, 618). Aus dem Bromid läßt sich durch alkoh. Kalilauge die freie Ammoniumbase abscheiden (PAR.). — Die Ammoniumbase destilliert unzersetzt im Vakuum; beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck findet partielle Spaltung im Trimethylamin und andere Produkte statt (PAR., v. B., *B.* **30**, 618). Das Bromid gibt mit Brom in Alkohol ein Perbromid, das beim Kochen mit Alkohol in das Bromid einer Base $C_6H_{13}ONBr_2$ (s. u.) übergeht (PAR., *A.* **268**, 162). — Salze. $C_6H_{12}N\cdot Br$. Krystallmehl. F: 178—179°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform (PAR.). — $C_6H_{12}N\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Schuppen (aus verd. Alkohol). In Wasser kaum löslich (PAR.). — $2C_6H_{12}N\cdot Cl + PtCl_4$. Braunrote Nadeln oder Säulen. In Alkohol unlöslich (PAR., v. B.).

Base $C_6H_{13}ONBr_2 = \begin{matrix}CHBr\\ \vdots\\ CHBr\end{matrix}\!\!>CH\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ oder $CHBr{:}CBr\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht, wenn man das Bromid der Base $C_6H_{13}ON$ (s. o.) mit überschüssigem Brom in Alkohol in ein Perbromid überführt und dieses längere Zeit mit Alkohol kocht (PARTHEIL, *A.* **268**, 163). — Salze. $C_6H_{12}Br_2N\cdot Br$. Krystalle. Etwas hygroskopisch. F: 187°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_6H_{12}Br_2N\cdot O\cdot NO_2$. Schüppchen. F: 133°. — $C_6H_{12}Br_2N\cdot Cl + AuCl_3$. Citronengelbe Tafeln. F: 193°. Unlöslich in Alkohol. — $2C_6H_{12}Br_2N\cdot Cl + PtCl_4$. Braunrote Tafeln. F: 232°.

Triäthyl-[β.γ-dibrom-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_9H_{21}ONBr_2 = CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_3\cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht, wenn man Triäthylallylammoniumbromid in verd. wäßr. Lösung mit überschüssigem Bromwasser behandelt, das ausgefallene rote, krystallinische Perbromid an der Luft liegen läßt und das so entstehende gelbe Triäthyl-[β.γ-dibrom-propyl]-ammoniumtribromid $C_9H_{20}Br_2N\cdot Br + 2Br$ mit Aceton behandelt (TAFEL, *B.* **31**, 1154). Das Bromid entsteht auch aus dem genannten Tribromid durch Behandlung mit Alkohol (PARTHEIL, v. BROICH, *B.* **30**, 620). — Das Bromid wird von 1 Mol.-Gew. alkoh. Kalilauge in Triäthyl-[bromallyl]-ammoniumbromid übergeführt (PAR., v. B.). Mit 2 Mol.-Gew. alkoh. Kalilauge entsteht das Bromid einer Base $C_9H_{19}ON$ (S. 151) (PAR., v. B.; vgl. PAAL, *B.* **24**, 3036). — Salze. $C_9H_{20}Br_2N\cdot Br$. Farblose hygroskopische Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Äther (PAR., v. B.). — $C_9H_{20}Br_2N\cdot Br + 2Br$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Aceton unter Abspaltung von

Brom (T.). — $C_9H_{20}Br_2N\cdot Cl + AuCl_3$. Nadeln. In Wasser fast unlöslich (PAR., v. B.). — $2C_9H_{20}Br_2N\cdot Cl + PtCl_4$. Rotbraune, in kaltem Wasser schwer lösliche, in Alkohol unlösliche Blättchen. F: 228—230° (Zers.) (PAR., v. B.).

Base $C_9H_{19}ON$ = $\begin{matrix}CH\\ \vdots\\ CH\end{matrix}\!>\!CH\cdot N(C_2H_5)_3\cdot OH$ oder $CH\!:\!C\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_3\cdot OH$. Zur Konstitution vgl. PAAL, *B.* **24**, 3036. — *B.* Das Bromid entsteht aus Triäthyl-[$\beta.\gamma$-dibrom-propyl]-ammoniumbromid bei Einw. von 2 Mol.-Gew. alkoh. Kalilauge (PARTHEIL, v. BROICH, *B.* **30**, 621). — Salze. $C_9H_{18}N\cdot Br$. Hygroskopisches Krystallmehl (aus Alkohol + Äther) (PAR., v. B.). — $2C_9H_{18}N\cdot Cl + PtCl_4$. Krystalle (PAR., v. B.).

Essigsäure-[$\beta.\gamma$-dibrom-propylamid], N-[$\beta.\gamma$-Dibrom-propyl]-acetamid $C_5H_9ONBr_2 = CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* In eine Lösung von 50 g Allylacetamid in 150 g Tetrachlorkohlenstoff läßt man eine Lösung von 81 g Brom in 100 g CCl_4 einfließen (CHIARI, *M.* **19**, 574). — Krystalle mit 1 Mol. H_2O (aus Essigester). F: 134°. Ziemlich schwer löslich in Benzol und Äther, sehr leicht in Wasser und Alkohol. — Durch Kochen mit Wasser entsteht Amino-propylenglykol $HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NH_2$. Beim Kochen mit alkoh. Kali entsteht unter NH_3-Entwicklung ein basisches Öl $C_6H_{12}ON_2$ oder $C_6H_{11}O_2N$ (Kp_{16}: 112° bis 113°) (CH., *M.* **19**, 582).

Thiopropionsäure-[$\beta.\gamma$-dibrom-propylamid], N-[$\beta.\gamma$-Dibrom-propyl]-thiopropionamid $C_6H_{11}NBr_2S = CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Brom auf Thiopropionsäureallylamid in Eisessiglösung (SACHS, LOEVY, *B.* **37**, 877). — Weiße Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 179°.

Oxalsäure-bis-[$\beta.\gamma$-dibrom-propylamid], N.N'-Bis-[$\beta.\gamma$-dibrom-propyl]-oxamid $C_8H_{12}O_2N_2Br_4 = CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_2Br$. *B.* Aus N.N'-Diallyl-oxamid und Brom (WALLACH, STRICKER, *B.* **13**, 513). — Krystalle (aus heißem Eisessig). Zersetzt sich oberhalb 220°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Chloroform und den meisten Lösungsmitteln.

N-[$\beta.\gamma$-Dibrom-propyl]-harnstoff $C_4H_8ON_2Br_2 = CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von 1 Mol.-Gew. Brom in eine abgekühlte, wäßr. Lösung von Allylharnstoff; die ausgeschiedene Verbindung wird abgesogen und aus möglichst wenig warmem Wasser umkrystallisiert (ANDREASCH, *M.* **5**, 38). Aus $\beta.\gamma$-Dibrom-propylammoniumchlorid und Kaliumcyanat (PAAL, HEUPEL, *B.* **24**, 3038). — Blättchen oder flache Nadeln. F: 109° (A.), 111,5° (P., *B.* **24**, 4253). Unlöslich in Äther, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in warmem Wasser und Alkohol (PA., H., *B.* **24**, 3038). Gibt mit Silbernitrat in wäßr. Lösung keine Fällung (A.). Wird beim Kochen mit Wasser in das Hydrobromid des 2-Imino-5-brommethyl-oxazolidins $\begin{matrix}CH_2Br\cdot CH\cdot O\\ \vdots\\ CH_2\cdot NH\end{matrix}\!>\!C\!:\!NH$ (Syst. No. 4271) verwandelt (RUNDQVIST, *Ar.* **236**, 456).

N.N.N'-Trimethyl-N'-[$\beta.\gamma$-dibrom-propyl]-thioharnstoff, Trimethyl-thiosinamin-dibromid $C_7H_{14}N_2Br_2S = CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CS\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Trimethyl-allyl-thioharnstoff und Brom in Alkohol (GADAMER, *Ar.* **233**, 676). — Schmilzt noch nicht bei 230°. Sehr wenig löslich in Alkohol. — $2C_7H_{14}N_2Br_2S + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelb, amorph.

[$\beta.\gamma$-Dibrom-propyl]-isothiocyanat, $\beta.\gamma$-Dibrom-propylsenföl $C_4H_5NBr_2S = CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot N\!:\!CS$. *B.* Aus Allylsenföl (gelöst in $CHCl_3$) und 2 At.-Gew. Brom (gelöst in $CHCl_3$) im Kältegemisch (DIXON, *Soc.* **61**, 546). — Öl. D^{17}: 1,9712 (D., *Soc.* **61**, 548). Liefert mit alkoh. Ammoniak 2-Imino-5-brommethyl-thiazolidin $\begin{matrix}CH_2Br\cdot CH\cdot S\\ \vdots\\ CH_2-NH\end{matrix}\!>\!C\!:\!NH$ (Syst. No. 4271) (D., *Soc.* **69**, 22). Analog entsteht beim Kochen mit Anilin in alkoh. Lösung 2-Phenylimino-5-brommethyl-thiazolidin (Syst. No. 4271) (D., *Soc.* **61**, 548). Beim Erhitzen mit Alkohol auf 100° entsteht 2-Äthoxy-5-brommethyl-thiazolin $\begin{matrix}CH_2Br\cdot CH\cdot S\\ \vdots\\ CH_2\cdot N\end{matrix}\!\geq\!C\cdot O\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 4218) (D., *Soc.* **69**, 32).

N-Nitro-methyl-[$\beta.\gamma$-dibrom-propyl]-amin, Methyl-[$\beta.\gamma$-dibrom-propyl]-nitramin $C_4H_8O_2N_2Br_2 = CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot N(NO_2)\cdot CH_3$. Eine Verbindung, welche vielleicht diese Konstitution besitzt s. bei Methylnitramin, Syst. No. 395.

[β-Chlor-$\beta.\gamma$-dibrom-propyl]-isothiocyanat, β-Chlor-$\beta.\gamma$-dibrom-propylsenföl $C_4H_4NClBr_2S = CH_2Br\cdot CClBr\cdot CH_2\cdot N\!:\!CS$. *B.* Aus β-Chlor-allylsenföl und Brom in alkoh. Lösung bei —10° (DIXON, *Soc.* **79**, 560). — Gelbliche Flüssigkeit. Mit Dampf flüchtig.

2.2.3-Tribrom-1-amino-propan (?), $\beta.\beta.\gamma$-Tribrom-α-amino-propan (?), $\beta.\beta.\gamma$-Tribrom-propylamin (?) $C_3H_6NBr_3 = CH_2Br\cdot CBr_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ (?). *B.* Das Hydrochlorid entsteht

beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Brom in eine gut gekühlte, konz. wäßr. Lösung von salzsaurem β-Bromallylamin (S. 219) (PAAL, B. 21, 3193; P., HERMANN, B. 22, 3079). — Schweres, stechend riechendes Öl. Unbeständig (P.). Das Hydrobromid liefert mit alkoh. Kali eine Base $C_3H_5NBr_2$ oder $C_6H_{10}N_2Br_4$ (s. u.) (P., H.). — $C_3H_6NBr_3 + HCl$. Nadeln (aus absol. Alkohol) (P.). — $C_3H_6NBr_3 + HBr$. Nadeln (aus Äther-Alkohol). Krystallisiert aus Wasser mit $1^1/_2 H_2O$ in Blättern. Schmilzt unter partieller Zers. bei 210° (P., H.). — $C_3H_6NBr_3 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen (aus Wasser). F: 170°. Mäßig löslich in Wasser (P.). — $2C_3H_6NBr_3 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Blätter (aus Wasser). F: 245° (Zers.) (P.).

Verbindung $C_3H_5NBr_2$ oder $C_6H_{10}N_2Br_4$. B. Aus β.β.γ-Tribrom-propylammoniumbromid und alkoholischem Kali (PAAL, HERMANN, B. 22, 3079). — Öl. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Liefert ein Nitrosoderivat. Verbindet sich nicht mit Brom. — $C_3H_5NBr_2 + HBr$. Krystalle. F: 214°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $2C_3H_5NBr_2 + 2HCl + PtCl_4$. Goldglänzende Schuppen. Schwärzt sich bei 230°, ohne zu schmelzen.

Trimethyl-[β.β.γ-tribrom-propyl]-ammoniumbromid (?) $C_6H_{13}NBr_4 = CH_2Br\cdot CBr_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3Br$ (?). B. Beim Kochen des durch Einw. von Brom auf Trimethyl-[β-brom-allyl]-ammoniumbromid (S. 219—220) gebildeten Perbromids mit absol. Alkohol (PARTHEIL, A. 268, 159). — Schuppen. F: 156°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

2-Jod-1-amino-propan, β-Jod-α-amino-propan, β-Jod-propylamin $C_3H_8NI = CH_3\cdot CHI\cdot CH_2\cdot NH_2$. B. Durch Abdampfen von Methyldimethylenimin $\begin{matrix}CH_3\cdot CH \\ CH_2\end{matrix}\!\!>\!NH$ (Syst. No. 3036) mit Jodwasserstoffsäure (GABRIEL, v. HIRSCH, B. 29, 2750). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

3-Jod-1-amino-propan, γ-Jod-α-amino-propan, γ-Jod-propylamin $C_3H_8NI = CH_2I\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. B. Durch 3-stdg. Kochen von [γ-Jod-propyl]-phthalimid mit der 4-fachen Menge Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) (FRÄNKEL, B. 30, 2506). — Hellgelbes schweres Öl. Zersetzt sich leicht. — $C_3H_8NI + HI$. Tafeln (aus Alkohol). F: 166°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. — $2C_3H_8NI + 2HCl + PtCl_4$. Täfelchen. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

Trimethyl-[γ-jod-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_6H_{16}ONI = CH_2I\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. B. Das Jodid entsteht beim Erhitzen von Trimethylallylammoniumjodid mit konz. Jodwasserstoffsäure auf 100° (PARTHEIL, A. 268, 170). — Das Jodid liefert mit feuchtem Silberoxyd oder alkoh. Kalilauge Trimethylallylammoniumhydroxyd (S. 206). Das Jodid gibt bei anhaltendem Kochen mit $AgNO_3$ das Salz des „γ-Homocholins" $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ (Syst. No. 354). — Salze. $C_6H_{15}IN\cdot I$. Nadeln. F: 151°. Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform. — $C_6H_{15}IN\cdot Cl + AuCl_3$. Braungelbe Schuppen. F: 135°. Schwer löslich in Wasser. — $2C_6H_{15}IN\cdot Cl + PtCl_4$. Rotgelbe Nadeln. F: 237° (Zers.).

2-Chlor-3-jod-1-amino-propan, β-Chlor-γ-jod-α-amino-propan, β-Chlor-γ-jod-propylamin oder 3-Chlor-2-jod-1-amino-propan, γ-Chlor-β-jod-α-amino-propan, γ-Chlor-β-jod-propylamin $C_3H_7NClI = CH_2I\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot NH_2$ oder $CH_2Cl\cdot CHI\cdot CH_2\cdot NH_2$. B. Das Hydrochlorid entsteht aus salzsaurem Allylamin und ClI (HENRY, B. 8, 399). — Das salzsaure Salz ist harzartig. — $2C_3H_7NClI + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Platten. In kaltem Wasser wenig löslich.

Trimethyl-[β.γ-dijod-propyl]-ammoniumjodid $C_6H_{14}NI_3 = CH_2I\cdot CHI\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3I$. B. Aus Trimethyl-[β.γ-dioxy-propyl]-ammoniumchlorid $HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3Cl$ mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor bei 100° (E. SCHMIDT, HARTMANN, A. 337, 105). — Blättrige Krystalle (aus absol. Alkohol).

2. ***2-Amino-propan, β-Amino-propan, Isopropylamin*** $C_3H_9N = (CH_3)_2CH\cdot NH_2$. B. Entsteht aus Isopropyljodid mit wäßr. oder alkoh. Ammoniak neben Diisopropylamin und Propylen bezw. dessen Polymerisationsprodukten (vgl. JAHN, M. 3, 166; VAN DER ZANDE, R. 8, 205; H. MALBOT, A. MALBOT, Bl. [3] 4, 632, 691). Beim Behandeln der Lösung von 3 g Acetoxim in 30 ccm Alkohol mit 160 g $2^1/_2$%igem Natriumamalgam und 14 g Eisessig (GOLDSCHMIDT, B. 20, 728). Aus Acetoxim durch elektrolytische Reduktion in schwefelsaurer Lösung (Ausbeute 66% der Theorie) (TAFEL, PFEFFERMANN, B. 35, 1514; BÖHRINGER & SÖHNE, D. R. P. 141346; C. 1903 I, 1162). Beim Behandeln einer alkoh. Lösung von Aceton-phenylhydrazon mit Natriumamalgam unter Zusatz von Eisessig (TA., B. 19, 1926). Durch elektrolytische Reduktion von Aceton-phenylhydrazon (Ausbeute 65% der Theorie) (TA., PF.). Bei der Reduktion von Dioxyaceton-oxim $(HO\cdot CH_2)_2C:N\cdot OH$ mit Natriumamalgam in alkoh.-essigsaurer Lösung (PILOTY, RUFF, B. 30, 1664). Beim Behandeln von

Isopropylcarbylamin $C_3H_7 \cdot NC$ mit Salzsäure (SIERSCH, *A.* **148**, 263; GAUTIER, *A. ch.* [4] **17**, 251). Aus Isobutyramid, Brom und Kalilauge (A. W. HOFMANN, *B.* **15**, 768). Aus α-Amino-isobuttersäurenitril mit Natrium und siedendem Alkohol (GULEWITSCH, WASMUS, *B.* **39**, 1187). — Ammoniakalisch riechende, brennbare Flüssigkeit (SI., *A.* **148**, 263). Erstarrt nicht bei -77^0 (PICKERING, *Soc.* **63**, 167). Kp_{743}: 31,5° (SI.); Kp: 33—34° (MENSCHUTKIN, Ж. **29**, 453; *C.* **1898** I, 702). $D_4^{15,4}$: 0,6935 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 214); D^{18}: 0,690 (SI.). Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar (SI.). Lösungswärme des gasförmigen und flüssigen Isopropylamins: BONNEFOI, *A. ch.* [7] **23**, 377. $n_\alpha^{15,4}$: 1,37488; $n_D^{15,4}$: 1,37698; $n_\gamma^{15,4}$: 1,38620 (BRÜHL). Mol.-Refr. und -Dispersion: BRÜHL. Spezifische Wärme und Verdampfungswärme des flüssigen Isopropylamins: BONN. Dielektr.-Konst.: SCHLUNDT, *C.* **1902** I, 3. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $5,3 \times 10^{-4}$ (BREDIG, *Ph. Ch.* **13**, 295). — Einw. der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 778. Isopropylamin gibt bei der Oxydation mit Sulfomonopersäure in Gegenwart von Magnesia Acetoxim (BAMBERGER, SELIGMANN, *B.* **36**, 703). Geschwindigkeit der Oxydation mit $KMnO_4$ in saurer Lösung: VORLÄNDER, BLAU, WALLIS, *A.* **345**, 267; vgl. VORL., *A.* **345**, 257, 258. Isopropylamin wird von salpetriger Säure in Isopropylalkohol übergeführt (SI.; V. MEYER, FORSTER, *B.* **9**, 535).

Hydrat. $C_3H_9N + 7$ oder $8H_2O$. Erstarrungspunkt: $-4,24^0$ (PICKERING, *Soc.* **63**, 169).

Salze. $C_3H_9N + HCl$. Sehr zerfließliche Krystalle (SIERSCH, *A.* **148**, 264). F: 139,5° (GAUTIER, *A. ch.* [4] **17**, 252), 153—155° (SKRAUP, WIEGMANN, *M.* **10**, 112). In kaltem absol. Alkohol sehr leicht löslich (A. W. HOFMANN, *B.* **15**, 768). — $C_3H_9N + HI$. Nadeln (H. MALBOT, A. MALBOT, *Bl.* [3] **4**, 692). — $2C_3H_9N + 2HCl + AuCl_3$. Goldgelbes Pulver. F: 159°. In Alkohol leicht löslich. Wird von Wasser in das normale Salz $C_3H_9N + HCl + AuCl_3$ übergeführt (FENNER, TAFEL, *B.* **32**, 3226). — $C_3H_9N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Täfelchen. F: 72—73° (SK., W.); 131—135° (FE., TA.). — $2C_3H_9N + 2HCl + IrCl_4$. Rotbraune monokline (LENK) Krystalle aus 10%iger Salzsäure (GUTBIER, LINDNER, *Ph. Ch.* **69**, 311; GU., RIESS, *B.* **42**, 4773). Löslich in Wasser, sehr wenig löslich in siedendem absol. Alkohol (GU., LI.). — $2C_3H_9N + 2HBr + IrBr_4$. Dunkelblaue Nadeln (aus verd. Bromwasserstoffsäure in Gegenwart von Bromdämpfen). Löslich in Wasser und verd. Bromwasserstoffsäure. Empfindlich gegen Belichtung (GU., RIESS, *B.* **42**, 4776). — $2C_3H_9N + 2HCl + PtCl_4$. Gelblichrote, pseudorhombische, aus monoklinen Lamellen zusammengesetzte Krystalle (D: 2,229), die bei 32° in normale rhombische Krystalle übergehen (RIES, *Z. Kr.* **36**, 329; vgl. HJORTDAHL, *J.* **1882**, 476), und zwar unter geringer Volumenvergrößerung und unmeßbarer Wärmetönung (STEINMETZ, *Ph. Ch.* **52**, 450). F: 227—228° (SK., W., *M.* **10**, 112). Schwer löslich in Wasser und Alkohol (SI., *A.* **148**, 264). — $2C_3H_9N + 2HBr + PtBr_4$. Gelblichrote sechsseitige Täfelchen. Färbt sich wenig über 200° dunkel; F: 267° (GU., BAURIEDEL, *B.* **42**, 4248).

Ein Amin, das vielleicht Isopropylamin ist, findet sich in den Destillationsprodukten der Schlempe aus Rübenmelasse (DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [5] **23**, 304, 312). — $2C_3H_9N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Krystallkörner.

Methylisopropylamin $C_4H_{11}N = (CH_3)_2CH \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Methylisoacetoxim-Natriumjodid $(CH_3)_2C \overset{}{—} N \cdot CH_3 + NaI$ (C und N über O verbunden), gelöst in trocknem Äthylalkohol, durch Reduktion mit Natriumamalgam unter Hinzufügung von Eisessig (DUNSTAN, GOULDING, *Soc.* **79**, 640). — Hydrochlorid. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (D., G.). — $C_4H_{11}N + HCl + AuCl_3$. Würfel. F: 96—97°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser (D., G.). — $2C_4H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Rhombisch-bipyramidale (RIES, *Z. Kr.* **36**, 336) Krystalle (aus Wasser). F: 184—189° (D., G.). D^{15}: 1,94 (LE BEL, *C. r.* **125**, 352). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (D., G.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

Trimethylisopropylammoniumhydroxyd $C_6H_{17}ON = (CH_3)_2CH \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Salze. Jodid. *B.* Aus Trimethylamin und Isopropyljodid (H. MALBOT, A. MALBOT, *Bl.* [3] **7**, 137). Krystalle. — $2C_6H_{16}N \cdot Cl + PtCl_4 + aq$. Granatrote Prismen. Verwittert im Exsiccator.

Äthylisopropylamin $C_5H_{13}N = (CH_3)_2CH \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen des Benzolsulfonsäure-äthylisopropylamids mit Salzsäure auf 150—170°, neben viel Äthylamin (MULDER, *R.* **25**, 105). Beim Aufgießen einer siedenden alkoh. Lösung von 2.4-Dimethyl-thiazol $CH_3 \cdot C \cdot N = C \cdot CH_3$ / $CH — S$ auf überschüssiges Natrium (SCHUFTAN, *B.* **27**, 1009). — Öl. Kp: 76° (SCH.). Mischbar mit Wasser und Alkohol (SCH.). — $2C_5H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe,

monoklin-prismatische (RIES, *Z. Kr.* **39**, 57) Krystalle (aus Wasser) (SCH.). F: 180° (SCH.), 179° (M.). D^{15}: 1,885 (LE BEL, *C. r.* **125**, 353). Leicht löslich in Wasser (SCH.).

Diäthylisopropylaminoxyd $C_7H_{17}ON = (CH_3)_2CH\cdot N(C_2H_5)_2O$. *B.* Man läßt eine Lösung von 2 Mol.-Gew. Zinkdiäthyl in Äther 5 Tage lang mit 1 Mol.-Gew. 2-Nitro-propan stehen und gießt das Produkt in Wasser (BEWAD, Ж. **21**, 46; *B.* **22** Ref., 251). — Öl. Kp: 156—161°. D^0: 0,8959.

Propylisopropylamin $C_6H_{15}N = (CH_3)_2CH\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. — $2C_6H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Dimorph. Erste Modifikation: Monoklin-prismatische Krystalle (aus Wasser) (RIES, *Z. Kr.* **36**, 340; **39**, 58). D^{15}: 1,790 (LE BEL, *C. r.* **125**, 352). Zweite Modifikation: Monoklin-prismatische Krystalle (aus 96%igem Alkohol bei 4—5°). Wandelt sich bei Zimmertemperatur in eine andere Modifikation um, die wahrscheinlich mit der ersten Modifikation identisch ist (RIES, *Z. Kr.* **36**, 341).

Diisopropylamin $C_6H_{15}N = [(CH_3)_2CH]_2NH$. *B.* Durch 4½-stdg. Erhitzen von 40 g Isopropyljodid mit 40 g 15%igem alkoh. Ammoniak im Druckrohr auf 100°; die hierbei gebildeten Basen werden noch eine halbe Stunde lang mit Isopropyljodid auf 100° erhitzt; man reinigt dann die Base in Form des Nitrosoderivats und zersetzt dieses durch Kochen mit Salzsäure (VAN DER ZANDE, *R.* **8**, 205, 212). Beim Behandeln des rohen Reaktionsproduktes aus Isopropyljodid und Kaliumcyanid mit Salzsäure, neben Isopropylamin (SIERSCH, *A.* **148**, 265). Durch Behandeln von Diisopropylhydroxylamin $(C_3H_7)_2N\cdot OH$ mit Zinn und Salzsäure (BEWAD, *B.* **40**, 3068; Ж. **39**, 953). Durch Reduktion von Acetoxim mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 180—200° als Hauptprodukt, neben Isopropylamin (MAILHE, *C. r.* **141**, 113; *Bl.* [3] **33**, 964; SABATIER, M., *A. ch.* [8] **16**, 104). — Flüssig. Kp_{743}: 83,5° bis 84° (SI.); Kp_{752}: 83—84° (korr.) (VAN DER Z.). D^{22}: 0,722 (SI.). — Hydrochlorid. F: 213—215° (B.). — $C_6H_{15}N + HNO_2$. Nadeln (aus Essigester). F: 140°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, leicht in heißem Essigester, Ligroin und Benzol, unlöslich in Äther. Liefert beim Kochen mit Wasser oder beim Schmelzen N-Nitroso-diisopropylamin (VAN DER Z.). — $2C_6H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe (SI.), monoklin-prismatische (RIES, *Z. Kr.* **36**, 340) Tafeln (SI.). F: 186—189° (BEW.). D^{15}: 1,834 (LE BEL, *C. r.* **125**, 353). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (SI.).

Methyldiisopropylamin $C_7H_{17}N = [(CH_3)_2CH]_2N\cdot CH_3$. — $2C_7H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Rötliche rhombisch-bipyramidale Krystalle. D: 1,832 (RIES, *Z. Kr.* **36**, 354).

Isopropylisocyanid, Isopropylcarbylamin $C_4H_7N = (CH_3)_2CH\cdot N:C\langle$. *B.* Durch Erhitzen von Silbercyanid mit Isopropyljodid auf 108° erhält man die Doppelverbindung von Isopropylisocyanid und Silbercyanid, aus welcher man durch Behandlung mit Kaliumcyanidlösung Isopropylisocyanid freimacht (GAUTIER, *A. ch.* [4] **17**, 249; *A.* **149**, 156). — Flüssig. Kp: 87°. D^0: 0,7596. — Wäßr. Salzsäure liefert N-Isopropyl-formamid.

Ameisensäure-isopropylamid, N-Isopropyl-formamid, Formylisopropylamin $C_4H_9ON = (CH_3)_2CH\cdot NH\cdot CHO$. *B.* Aus Isopropylisocyanid mit Salzsäure (GAUTIER, *A. ch.* [4] **17**, 250; *A.* **149**, 158). — Öl. Kp: 220°.

Isobuttersäure-isopropylamid, N-Isopropyl-isobutyramid, Isobutyrylisopropylamin $C_7H_{15}ON = (CH_3)_2CH\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isobutyrylchlorid und Isopropylamin (V. MEYER, WARRINGTON, *B.* **20**, 505). Beim Erhitzen von Isobutyronoxim mit Acetylchlorid (M., W.). — Nadeln. F: 102°. Kp: 210°. Sublimiert schon bei Zimmertemperatur. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

Trimethylessigsäure-isopropylamid (?), **N-Isopropyl-trimethylacetamid** (?) $C_8H_{17}ON = (CH_3)_2CH\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3)_3$ (?) s. bei dem Oxim des Pentamethylacetons, Bd. I, S. 708.

Oxalsäure-mono-isopropylamid (?), **N-Isopropyl-oxamidsäure** (?) $C_5H_9O_3N = (CH_3)_2CH\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2H$ (?). *B.* Man erhält das Calciumsalz, wenn man das Amingemisch, das bei der Destillation von Rübenmelassenschlempe entsteht, mit Oxalsäurediäthylester fällt, das Filtrat mit Kali zersetzt, die Amine in Alkohol auffängt, mit Oxalsäurediäthylester behandelt, das Reaktionsprodukt durch Destillation von Trimethylamin und Alkohol befreit und den Rückstand mit Kalkmilch erwärmt (DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [5] **23**, 312). — $Ca(C_5H_8O_3N)_2$ (bei 140°). Nadeln. Wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Oxalsäure-bis-isopropylamid (?), **N.N'-Diisopropyl-oxamid** (?) $C_8H_{16}O_2N_2 = (CH_3)_2CH\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)_2$ (?). *B.* Aus dem Amingemisch, das bei der Destillation von Rübenmelassenschlempe entsteht, durch Fällung mit Oxalsäurediäthylester, neben anderen Produkten (DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [5] **23**, 303). — Nadeln. F: 110°. Leicht löslich in kochendem Alkohol.

Kohlensäure-methylester-isopropylamid, N-Isopropyl-carbamidsäure-methylester, N-Isopropyl-urethylan $C_5H_{11}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Chlor-

ameisensäuremethylester und Isopropylamin in Wasser (THOMAS, *R.* **9**, 71). — Flüssig. Kp: 165,5°. D^{15}: 0,981.

N-Isopropyl-harnstoff $C_4H_{10}ON_2$ = $(CH_3)_2CH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion der Verbindung $(CH_3)_2C\overset{}{—}N \cdot CO \cdot NH_2$ (über O verbrückt) (Syst. No. 4190) mit Aluminiumamalgam (CONDUCHÉ, *A. ch.* [8] **13**, 65). — Nadeln. F: 154°. Löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, siedendem Benzol und Aceton, weniger in Essigester, schwer in kaltem Äther und kaltem Benzol.

N.N'-Diisopropyl-harnstoff, symm. Diisopropylharnstoff $C_7H_{16}ON_2$ = $(CH_3)_2CH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus N-Brom-isobutyramid durch Erhitzen mit Na_2CO_3, neben Isopropylisocyanat (A. W. HOFMANN, *B.* **15**. 756). — Nadeln (aus Alkohol). F: 192°. Unlöslich in Wasser und Äther.

N-Isopropyl-N'-isobutyryl-harnstoff $C_8H_{16}O_2N_2$ = $(CH_3)_2CH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln eines Gemisches von 2 Mol.-Gew. Isobutyramid und 1 Mol.-Gew. Brom mit Kalilauge, neben wenig N.N'-Diisopropyl-harnstoff (A. W. HOFMANN, *B.* **15**, 756). — Tafeln (aus wäßr. Alkohol). F: 86°. Löslich in Alkohol und Äther (Trennung von Diisopropylharnstoff), weniger in Wasser.

N-Isopropyl-thioharnstoff $C_4H_{10}N_2S$ = $(CH_3)_2CH \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Aus Isopropylsenföl mit wäßr. Ammoniak (JAHN, *M.* **3**, 168). — Blättchen. F: 157°.

N.N'-Diisopropyl-thioharnstoff $C_7H_{16}N_2S$ = $(CH_3)_2CH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isopropylamin durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff und nachfolgende Dampfdestillation über Quecksilberchlorid, neben wenig Isopropylsenföl (JAHN, *M.* **3**, 168). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 161°.

N.N'-Diisopropyl-thiuramdisulfid $C_8H_{16}N_2S_4$ = $[(CH_3)_2CH \cdot NH \cdot CS \cdot S—]_2$. *B.* Aus eiskalter alkoh. Lösung von Isopropylamin und CS_2 mit der berechneten Menge Jod (v. BRAUN, *B.* **35**, 821). — F: 69° (v. B., *B.* **35**, 821). — Reagiert mit Methyljodid hauptsächlich unter Bildung von Dimethyldisulfid und Isopropylsenföl (v. B., *B.* **36**, 2268).

N.N-Diisopropyl-carbamidsäure-methylester, N.N-Diisopropyl-urethylan $C_8H_{17}O_2N$ = $[(CH_3)_2CH]_2N \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Diisopropylamin und Chlorameisensäuremethylester (FRANCHIMONT, FRIEDMANN, *R.* **24**, 413 Anm.). — Farblose, nach Minze riechende Flüssigkeit. $Kp_{765,5}$: 178,5. $D_4^{22,5}$: 0,9253. — Konz. Salpetersäure greift bei + 15° nicht an.

N.N-Diisopropyl-harnstoff, asymm. Diisopropylharnstoff $C_7H_{16}ON_2$ = $[(CH_3)_2CH]_2N \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus schwefelsaurem Diisopropylamin mit KCNO (VAN DER ZANDE, *R.* **8**, 231). — Krystalle (aus Äther). F: 103°. — $C_7H_{16}ON_2 + HNO_3$. F: 79°. — Oxalat $2C_7H_{16}ON_2 + C_2H_2O_4$. Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 111°. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. Nr. 523.

Äthyliden-bis-[N.N-diisopropyl-harnstoff] $C_{16}H_{34}O_2N_4$ = $\{[(CH_3)_2CH]_2N \cdot CO \cdot NH\}_2CH \cdot CH_3$. *B.* Aus N.N-Diisopropyl-harnstoff mit Acetaldehyd in äther. Lösung (VAN DER ZANDE, *R.* **8**, 237). — Nadeln. F: 147°.

N-[β.β.β-Trichlor-α-oxy-äthyl]-N'.N'-diisopropyl-harnstoff $C_9H_{17}O_2N_2Cl_3$ = $[(CH_3)_2CH]_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$. *B.* Aus N.N-Diisopropyl-harnstoff und Chloral in Äther (VAN DER ZANDE, *R.* **8**, 241). — Krystalle (aus Äther). F: 121°.

Isocyansäure-isopropylester, Isopropylisocyanat, Isopropylcarbonimid C_4H_7ON = $(CH_3)_2CH \cdot N:CO$. *B.* Aus Isopropylbromid und Silbercyanat (A. W. HOFMANN, *B.* **15**, 756). Aus N-Brom-isobutyramid durch Erwärmen mit Natriumcarbonat, neben N.N'-Diisopropyl-harnstoff (H.). Durch spontane Zers. der Natriumverbindung des N-Brom-isobutyramids in Gegenwart von Äther (MAUGUIN, *C. r.* **149**, 792). — Flüssig. Kp: 67° (H.).

Isopropylisothiocyanat, Isopropylsenföl C_4H_7NS = $(CH_3)_2CH \cdot N:CS$. *B.* Aus Isopropylamin durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff und nachfolgende Dampfdestillation über Quecksilberchlorid (in geringer Menge neben viel N.N'-Diisopropyl-thioharnstoff) (JAHN, *M.* **3**, 168). — Stechend riechende Flüssigkeit. Kp: 137—137,5°.

Linksdrehendes Oxybernsteinsäure-bis-isopropylamid, Bis-isopropylamid der l-Äpfelsäure $C_{10}H_{20}O_3N_2$ = $(CH_3)_2CH \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus l-Äpfelsäure-diäthylester in Alkohol und Isopropylamin bei 100° (FRANKLAND, DONE, *Soc.* **89**, 1864). — Nadeln (aus Aceton). F: 150—151°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol, unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: —32,01° in Pyridin (p = 2,548), —42,57° in Methylalkohol (p = 3,803), —42,65° in Eisessig (p = 3,710).

Rechtsdrehendes α.α'-Dioxy-bernsteinsäure-bis-isopropylamid, Bis-isopropylamid der d-Weinsäure $C_{10}H_{20}O_4N_2$ = $(CH_3)_2CH \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus d-Weinsäure-dimethylester und Isopropylamin in absol. Alkohol (FRANKLAND, TWISS, *Soc.* **89**, 1855). — Nadeln (aus Essigester + Alkohol). F: 189°. Ziemlich leicht

löslich in den meisten Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{20}$: +117,3° in Pyridin (p = 1,654), +117,8° in Methylalkohol (p = 1,910), +106,7° in Wasser (p = 1,398).

Salpetrigsäure-äthylisopropylamid, N-Nitroso-äthylisopropylamin, Äthylisopropylnitrosamin $C_5H_{12}ON_2 = (CH_3)_2CH \cdot N(NO) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylisopropylamin mit salpetriger Säure (SCHUFTAN, *B.* **27**, 1010; MULDER, *R.* **25**, 106). — $Kp_{761,8}$: 182,5—183,5° (M.); Kp_{11}: 70° (SCH.).

N-Nitroso-diisopropylamin, Diisopropylnitrosamin $C_6H_{14}ON_2 = [(CH_3)_2CH]_2N \cdot NO$. *B.* Aus salpetrigsaurem Diisopropylamin beim Schmelzen oder beim Erhitzen mit Wasser (VAN DER ZANDE, *R.* **8**, 210). — Krystalle (aus Äther) (BEWAD, *B.* **40**, 3068). F: 46°; Kp: 194,5° (korr.); sehr flüchtig; sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol (VAN DER Z.).

Salpetersäure-isopropylamid, N-Nitro-isopropylamin $C_3H_8O_2N_2 = (CH_3)_2CH \cdot NH \cdot NO_2$ s. **Isopropylnitramin**, Syst. No. 395.

N-Nitro-methylisopropylamin, Methylisopropylnitramin $C_4H_{10}O_2N_2 = (CH_3)_2CH \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$. Über eine Verbindung, die vielleicht diese Formel hat, vgl. bei Methylnitramin, Syst. No. 395.

N-Nitro-propylisopropylamin, Propylisopropylnitramin $C_6H_{14}O_2N_2 = (CH_3)_2CH \cdot N(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des Propylnitramins und Isopropyljodid (THOMAS, *R.* **9**, 80). Aus dem Silbersalz des Isopropylnitramins und Propyljodid (T.). — Flüssig. Kp_{10}: 65—68°.

N-Nitro-diisopropylamin, Diisopropylnitramin $C_6H_{14}O_2N_2 = [(CH_3)_2CH]_2N \cdot NO_2$. Über eine Verbindung, die vielleicht diese Formel hat, vgl. bei Isopropylnitramin, Syst. No. 395.

N-Nitro-N-isopropyl-carbamidsäure-methylester $C_5H_{10}O_4N_2 = (CH_3)_2CH \cdot N(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Nitrieren von Isopropylcarbamidsäuremethylester (THOMAS, *R.* **9**, 71). — Flüssig. Nicht destillierbar. D^{15}: 1,1585.

1.1-Dinitro-2-amino-propan, α.α-Dinitro-β-amino-propan, β.β-Dinitro-isopropylamin $C_3H_7O_4N_3 = (O_2N)_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$. *B.* Aus Acetaldehydammoniak und Dinitromethankalium (DUDEN, BOCK, REID, *B.* **38**, 2038). — Gelbgefärbte Krystallmasse. Zersetzt sich in der Capillare gegen 120°. Leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion. — Beim Kochen der Lösung tritt Aldehydgeruch und vorübergehend Dinitromethan auf.

4. Amine $C_4H_{11}N$.

1. ***1-Amino-butan, α-Amino-butan, prim. Normalbutylamin, Butylamin*** $C_4H_{11}N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Entsteht bei 10-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Butylchlorid mit 1 Mol.-Gew. Ammoniak in wäßr.-alkoh. Lösung auf 120° neben viel Dibutylamin und etwas Tributylamin (BERG, *A. ch.* [7] **3**, 292). Aus 1-Nitro-butan mit Zinn und Salzsäure (ZÜBLIN, *B.* **10**, 2083). Aus Butyronitril mit Zink und Schwefelsäure (LINNEMANN, ZOTTA, *A.* **162**, 3). Entsteht neben γ-Äthoxy-butylamin bei der Reduktion von γ-Chlor-butyronitril mit Natrium und absol. Alkohol (BOOKMAN, *B.* **28**, 3119). Man erwärmt 40 g Butyljodid mit 60 g Silbercyanat auf dem Wasserbade und destilliert das Reaktionsprodukt mit 70 g festem Natriumhydroxyd (V. MEYER, BARBIERI, FORSTER, *B.* **10**, 131; vgl. LIEBEN, ROSSI, *A.* **158**, 172). — Ammoniakalisch riechende Flüssigkeit (LIE., RO.). $Kp_{760,4}$: 77,8° (BERG); $Kp_{754,5}$: 76—77° (VAN ERP, *R.* **14**, 15); Kp_{740}: 75,5° (LIE., RO.). D_0^0: 0,7553; D_{26}^{26}: 0,7333 (LIE., RO.); D^{15}: 0,742 (VAN ERP); D^{20}: 0,7401 (LINN., ZO.). Mit Wasser mischbar unter Erwärmung (LINN., ZO.). Lösungswärme des gasförmigen und flüssigen Butylamins: BONNEFOI, *A. ch.* [7] **23**, 377. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 713,2 Cal., bei konstantem Vol.: 711,9 Cal. (LEMOULT, *C. r.* **143**, 747; *A. ch.* [8] **10**, 405). Verdampfungswärme und spezifische Wärme des flüssigen Butylamins: BONN. Dielektr.-Konst.: SCHLUNDT, *C.* **1902** I, 3. — Geschwindigkeit der Oxydation mit $KMnO_4$ in saurer Lösung: VORLÄNDER, BLAU, WALLIS, *A.* **345**, 268; vgl. VO., *A.* **345**, 257, 258. Beim Erhitzen einer wäßr. Lösung von salpetrigsaurem Butylamin entstehen Stickstoff, prim. und sek. Butylalkohol, Buten-(1) und N-Nitroso-dibutylamin (V. MEYER, BARB., FOR., *B.* **10**, 132). Bindung von CO_2 durch Butylamin in Gegenwart von Kalkmilch: SIEGFRIED, NEUMANN, *H.* **54**, 434.

Hydrochlorid. Blättrige Masse. F: 195°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (LINNEMANN, ZOTTA, *A.* **162**, 4). — Oxalat $2C_4H_{11}N + C_2H_2O_4$. Prismen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser (BERG, *A. ch.* [7] **3**, 296). — $2C_4H_{11}N + 2HCl + SnCl_4$. Rhombisch-bipyramidale Krystalle. D^{18}: 1,656 (RIES, *Z. Kr.* **39**, 53). — $2C_4H_{11}N + 2HCl$

$+ IrCl_4$. Braunrote sechsseitige Blättchen (aus 10%iger Salzsäure). Löslich in Wasser, sehr wenig löslich in siedendem absol. Alkohol (GUTBIER, LINDNER, *Ph. Ch.* **69**, 311; GU., RIESS, *B.* **42**, 4773). — $2 C_4H_{11}N + 2 HBr + IrBr_4$. Dunkelblaue sechsseitige Täfelchen (aus verd. Bromwasserstoffsäure in Gegenwart von Bromdämpfen). Empfindlich gegen Belichtung. Löslich in Wasser und verd. Bromwasserstoffsäure (GU., RIESS, *B.* **42**, 4776). — $2 C_4H_{11}N + 2 HCl + PtCl_4$. Rotgelbe, rhombisch-bipyramidale (RIES, *Z. Kr.* **39**, 52) Krystalle (LIEBEN, ROSSI, *A.* **158**, 175). D^{18}: 2,010 (RIES). Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich in warmem Wasser, löslich in Alkohol (LIE., Ro.). — $2 C_4H_{11}N + 2 HBr + PtBr_4$. Rotgelbe sechsseitige Täfelchen. Färbt sich oberhalb 200° dunkel; F: 256° (GU., BAURIEDEL. *B.* **42**, 4248).

Methylbutylamin $C_5H_{13}N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Butyljodid mit 30%iger alkoh. Methylaminlösung im Rohr auf 100° (LÖFFLER, FREYTAG, *B.* **42**, 3429). Bei der Behandlung von Methylbutylnitramin mit Zink und Essigsäure, neben asymm. Methylbutylhydrazin (FRANCHIMONT, VAN ERP, *R.* **14**, 318, 323). — Flüssigkeit. Kp_{764}: 90,5—91,5°; D^{15}: 0,7375 (FRA., VAN E.); $D_4^{18,1}$: 0,7363 (BRÜHL, *B.* **30**, 161; *Ph. Ch.* **22**, 388). $n_\alpha^{18,1}$: 1,39950; $n_D^{18,1}$: 1,40180; $n_\gamma^{18,1}$: 1,41145 (B.). — Gibt mit Natriumhypobromit das ölige N-Brom-methylbutylamin $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NBr\cdot CH_3$, das beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure in N-Methyl-pyrrolidin übergeht (L., FREY.). — $C_5H_{13}N + HCl$. Tafeln (aus Aceton). F: 170—171°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Chloroform und Aceton (FRA., VAN E.). — $2C_5H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$ (bei 110°). Orangegelbe Nadeln. F: 203° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol, unlöslich in Äther (FRA., VAN E.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

Äthylbutylamin $C_6H_{15}N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_2H_5$. — $2C_6H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Rhombisch-bipyramidale Krystalle (aus Wasser) (RIES, *Z. Kr.* **36**, 342). D^{15}: 1,826 (LE BEL, *C. r.* **125**, 352). Über eine zweite (reguläre) Modifikation vgl. RIES.

Dibutylamin $C_8H_{19}N = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2)_2NH$. *B.* Aus Butylchlorid und wäßr.-alkoh. Ammoniak bei 10-stdg. Erhitzen auf 120°, neben Mono- und wenig Tri-butylamin (BERG, *A. ch.* [7] **3**, 292). Durch 2-tägiges Erhitzen von Butylchlorid mit Kaliumcyanat in 85%igem Alkohol auf 100—110° und nachfolgendes Kochen mit festem Ätzkali, neben Di- und Tributylamin (LIEBEN, ROSSI, *A.* **158**, 172). — Flüssig. Kp: ca. 160° (L., R.); Kp_{761}: 159° (B.). — $C_8H_{19}N + HCl$. Schuppen. 100 Tle. Wasser lösen bei 26° 37,91 Tle. Sehr leicht löslich in Alkohol (B.). — Oxalat $C_8H_{19}N + C_2H_2O_4$. Blättchen (B.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — $C_8H_{19}N + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln. F: 170°. 100 Tle. Wasser lösen bei 25° 1,211 Tle. (B.). — $2 C_8H_{19}N + 2 HCl + SnCl_4 + H_2O$. Nadeln (B.). — $2 C_8H_{19}N + 2 HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (L., R.).

Tributylamin $C_{12}H_{27}N = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2)_3N$. *B.* Durch 10-stdg. Erhitzen von Butylchlorid mit wäßr.-alkoh. Ammoniak auf 120°, neben vorwiegend Mono- und Dibutylamin (BERG, *A. ch.* [7] **3**, 292). Durch 2-tägiges Erhitzen von Butylchlorid mit Kaliumcyanat in 85%igem Alkohol auf 100—110° und nachfolgendes Kochen mit festem Ätzkali, neben Mono- und Dibutylamin (LIEBEN, ROSSI, *A.* **158**, 172). — Kp_{740}: 211—215° (korr.) (L., R., *A.* **165**, 115); Kp_{763}: 216,5° (B.). D_0^0: 0,791; D_{20}^{20}: 0,7782; D_{40}^{40}: 0,7677 (L., R., *A.* **165**, 116). — $C_{12}H_{27}N + HCl$. Sehr zerfließliche Krystallmasse (B.). — $C_{12}H_{27}N + HCl + FeCl_3$. Gelbe Nadeln. F: 171° (SCHOLTZ, *Ar.* **247**, 538). — $2C_{12}H_{27}N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in warmem Wasser, löslich in Alkohol (L., R., *A.* **158**, 175).

Tetrabutylammoniumjodid $C_{16}H_{36}NI = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2)_4NI$. *B.* Ein aus Mono-, Di- und Tributylamin bestehendes Basengemisch wird mit Butyljodid und Alkohol 2 Tage auf 110° erhitzt (LIEBEN, ROSSI, *A.* **165**, 113). — Blättchen. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol.

Trimolekulares Methylen-butylamin $C_{15}H_{33}N_3 = C_4H_9\cdot N<\begin{matrix}CH_2\cdot N(C_4H_9)\\CH_2\cdot N(C_4H_9)\end{matrix}>CH_2$ s. Tris-formalbutylamin, Syst. No. 3796.

Oxalsäure-mono-butylamid, N-Butyl-oxamidsäure $C_6H_{11}O_3N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Das Butylaminsalz entsteht neben anderen Produkten aus Butylamin und Oxalsäurediäthylester in Wasser (BERG, *A. ch.* [7] **3**, 294). — $Ca(C_6H_{10}O_3N)_2 + 2H_2O$. Nadeln. — Butylaminsalz $C_4H_{11}N + C_6H_{11}O_3N$. Krystalle.

Oxalsäure-amid-butylamid, N-Butyl-oxamid $C_6H_{12}O_2N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei der Oxydation von 2-Propyl-1-butyl-glyoxalin $\begin{matrix}CH\cdot N:C\cdot C_3H_7\\CH—N\cdot C_4H_9\end{matrix}$ (Syst.

No. 3468) durch H_2O_2 (RIEGER, *M.* **9**, 609). — Nadeln. F: 197—198°. Sublimiert bei 130°. Unlöslich in kaltem Wasser, Äther und $CHCl_3$, leicht löslich in der Siedehitze.

Oxalsäure-bis-butylamid, N.N'-Dibutyl-oxamid $C_{10}H_{20}O_2N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Butylamin und Oxalsäurediäthylester in Wasser, neben anderen Produkten (BERG, *A. ch.* [7] **3**, 294). — Nadeln (aus Alkohol). F: 153°. Äußerst schwer löslich in Wasser.

Kohlensäure-methylester-butylamid, N-Butyl-carbamidsäure-methylester, N-Butyl-urethylan $C_6H_{13}O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Chlorameisensäuremethylester, Butylamin und Kalilauge bei 0° (VAN ERP, *R.* **14**, 17). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei —18.5° bis —17,5°; Kp_{15}: 92°; D^{15}: 0,974 (VAN E.); $D_4^{23,3}$: 0,9689 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 390). $n_\alpha^{23,3}$: 1,42647; $n_D^{23,3}$: 1,42888; $n_\gamma^{23,3}$: 1,43906 (B.).

Kohlensäure-äthylester-butylamid, N-Butyl-carbamidsäure-äthylester, N-Butyl-urethan $C_7H_{15}O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chlorameisensäureäthylester, Butylamin und Kalilauge bei 0° (VAN ERP, *R.* **14**, 18). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei —22,5° bis —21,5° (VAN E.). Kp_{15}: 100° (VAN E.). D^{15}: 0,951 (VAN E.); $D_4^{25,6}$: 0,9434 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 390). $n_\alpha^{25,6}$: 1,42552; $n_D^{25,6}$: 1,42784; $n_\gamma^{25,6}$: 1,43784 (B.).

N-Butyl-thioharnstoff $C_5H_{12}N_2S = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus Butylsenföl mit Ammoniak (A. W. HOFMANN, *B.* **7**, 512). — F: 79°.

Butylisothiocyanat, Butylsenföl $C_5H_9NS = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N:CS$. *B.* Aus Butylamin mit CS_2 usw. (A. W. HOFMANN, *B.* **7**, 512). — Flüssig. Kp: 167°.

Linksdrehendes Oxybernsteinsäure-bis-butylamid, Bis-butylamid der l-Äpfelsäure $C_{12}H_{24}O_3N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus l-Äpfelsäure-diäthylester und Butylamin (FRANKLAND, DONE, *Soc.* **89**, 1865). — Platten (aus verd. Alkohol). F: 125°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, unlöslich in kaltem Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: —35,68° in Pyridin (p = 3,776), —47,74° in Methylalkohol (p = 5,633), —43,59° in Eisessig (p = 5,455).

Rechtsdrehendes α.α'-Dioxy-bernsteinsäure-bis-butylamid, Bis-butylamid der d-Weinsäure $C_{12}H_{24}O_4N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem d-Weinsäure-dimethylester und Butylamin in absol. Alkohol (FRANKLAND, TWISS, *Soc.* **89**, 1857). — Nadeln (aus Essigester + Alkohol). F: 193°. Sehr wenig löslich in Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: +110,2° in Pyridin (p = 1,899), +114,6° in Methylalkohol (p = 0,907); +107,5° in Wasser (p = 0,258).

Unterchlorigsäure-butylamid, N-Chlor-butylamin, Butylchloramin $C_4H_{10}NCl = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NHCl$. *B.* Aus Butylammoniumchlorid und Natriumhypochloritlösung (BERG, *A. ch.* [7] **3**, 315, 322). — Stechend riechendes Öl. D^0: 0,992. Unlöslich in Wasser. — Beim Aufbewahren entsteht Butylammoniumchlorid.

Unterchlorigsäure-dibutylamid, N-Chlor-dibutylamin, Dibutylchloramin $C_8H_{18}NCl = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2)_2NCl$. *B.* Aus Dibutylammoniumchlorid mit Natriumhypochloritlösung (BERG, *A. ch.* [7] **3**, 315, 323). — Öl. Kp_{52}: 99°. D^0: 0,906. — Scheidet beim Aufbewahren Dibutylammoniumchlorid ab.

N.N-Dichlor-butylamin, Butyldichloramin $C_4H_9NCl_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NCl_2$. *B.* Aus Butylammoniumchlorid mit kochender Chlorkalklösung (BERG, *A. ch.* [7] **3**, 316, 323). — Grünlichgelbes Öl. Kp_{80}: 71°. D^0: 1,112.

Salpetrigsäure-methylbutylamid, N-Nitroso-methylbutylamin, Methylbutylnitrosamin $C_5H_{12}ON_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(NO)\cdot CH_3$. *B.* Aus Methylbutylammoniumchlorid und Natriumnitrit (FRANCHIMONT, VAN ERP, *R.* **14**, 325). — Gelbes Öl. Kp_{767}: 199° bis 201°; Kp_{15}: 84—85°. D^{15}: 0,936.

N-Nitroso-dibutylamin, Dibutylnitrosamin $C_8H_{18}ON_2 = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N\cdot NO$. *B.* Durch Erhitzen einer wäßr. Lösung von salpetrigsaurem Butylamin, neben prim.- und sek.-Butylalkohol und Buten-(1) (V. MEYER, BARBIERI, FORSTER, *B.* **10**, 132; vgl. auch LINNEMANN, *A.* **161**, 48). — Flüssig. Kp: 234—237° (korr.).

Salpetersäure-butylamid, N-Nitro-butylamin $C_4H_{10}O_2N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot NO_2$ s. **Butylnitramin**, Syst. No. 395.

N-Nitro-methylbutylamin, Methylbutylnitramin $C_5H_{12}O_2N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des Butylnitramins mit Methyljodid in Methylalkohol (VAN ERP, *R.* **14**, 29). Aus dem Kaliumsalz des Methylnitramins und Butyljodid in Methylalkohol (FRANCHIMONT, VAN E., *R.* **14**, 317). — Flüssigkeit. Erstarrt bei starker Abkühlung und schmilzt dann gegen —60° (F., VAN E.). Kp_{15}: 107,8°; D^{15}: 1,031 (VAN E.); $D_4^{14,5}$: 1,0323 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 388). $n_\alpha^{14,5}$: 1,45690; $n_D^{14,5}$: 1,46038; $n_\gamma^{14,5}$: 1,47681 (B.). — Gibt beim Erhitzen mit 12%iger Kalilauge auf 150° salpetrige Säure, Ameisensäure und

Butylamin (VAN E., *B.* 14, 51). Liefert bei der Reduktion mit Zink und Essigsäure asymm. Methylbutylhydrazin und Methylbutylamin (F., VAN E.).

N-Nitro-N-butyl-carbamidsäure-methylester $C_6H_{12}O_4N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch allmähliches Eintragen von 50 g Butylcarbamidsäuremethylester in 5 Tle. höchst konz. Salpetersäure bei 0°; man gießt das Reaktionsprodukt auf ein Gemisch von Eis und Sodakrystallen (VAN ERP, *R.* 14, 21). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei —35,25° bis —34,25° (VAN E.). D^{15}: 1,149 (VAN E.); D_4^{22}: 1,1396 (BRÜHL, *Ph. Ch.* 22, 390). n_α^{22}: 1,44561; n_D^{22}: 1,44859; n_γ^{22}: 1,46249 (B.).

N-Nitro-N-butyl-carbamidsäure-äthylester $C_7H_{14}O_4N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Nitrieren von Butylcarbamidsäureäthylester (VAN ERP, *R.* 14, 22). — Erstarrt nicht bei —70° (VAN E.). D^{15}: 1,1055 (VAN E.); $D_4^{20,7}$: 1,0985 (BRÜHL, *Ph. Ch.* 22, 390). $n_\alpha^{20,7}$: 1,44256; $n_D^{20,7}$: 1,44546; $n_\gamma^{20,7}$: 1,45887 (B.).

2-Chlor-1-amino-butan, β-Chlor-α-amino-butan, β-Chlor-butylamin $C_4H_{10}NCl = CH_3\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Bei 2½-stdg. Erhitzen von 2 g β-Äthoxy-butylamin mit 20 ccm rauchender Salzsäure auf 155° (BOOKMAN, *B.* 28, 3113). — Beim Erhitzen mit Kalilauge entsteht Crotylamin $CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot NH_2$. — $2C_4H_{10}NCl + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

Bis-[β-chlor-butyl]-amin $C_8H_{17}NCl_2 = (CH_3\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CH_2)_2NH$. *B.* Bei 2½-stdg. Erhitzen von 5 g Bis-[β-äthoxy-butyl]-amin mit 25 ccm rauchender Salzsäure auf 155° (BOOKMAN, *B.* 28, 3117). — $C_8H_{17}NCl_2 + HCl + AuCl_3$. Rötlichgelbe Nadeln. F: 170—171°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

3-Chlor-1-amino-butan, γ-Chlor-α-amino-butan, γ-Chlor-butylamin $C_4H_{10}NCl = CH_3\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Man tröpfelt unter Kühlung γ-Äthoxy-butylamin in rauchende Salzsäure (D: 1,19) und erhitzt dann 2 Stunden auf 150° (BOOKMAN, *B.* 28, 3120; LUCHMANN, *B.* 29, 1427). — Öl. — Die Einw. von Schwefelkohlenstoff und Natronlauge liefert 2-Mercapto-6-methyl-penthiazolin $\begin{matrix}CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot S\\ CH_2\cdot N\!=\!=\!=\!=\!C\cdot SH\end{matrix}$ (Syst. No. 4271) (L.). Mit alkoh. Kalilauge entsteht bei 180° ein Aminobuten (S. 221, No. 3) (L.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — $2C_4H_{10}NCl + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen (aus heißem Wasser). F: 212° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (L.).

4-Chlor-1-amino-butan, δ-Chlor-α-amino-butan, δ-Chlor-butylamin $C_4H_{10}NCl = CH_2Cl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Beim 4-stdg. Erhitzen von salzsaurem δ-Phenoxy-butylamin mit 3 Tln. Salzsäure (D: 1,19) auf 180—185° (GABRIEL, *B.* 24, 3232). Aus δ-[p-Tolyloxy]-butylamin durch 10-stdg. Erhitzen mit der 3-fachen Menge Salzsäure auf 100° (SCHLINCK, *B.* 32, 951). Aus N-Benzoyl-δ-chlor-butylamin durch konz. Salzsäure bei 120° (v. BRAUN, BESCHKE, *B.* 39, 4123). — Die freie Base liefert beim Erwärmen mit Kalilauge Pyrrolidin (G.; vgl. SCH.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — $2C_4H_{10}NCl + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelber krystallinischer Niederschlag (G.).

2-Brom-1-amino-butan, β-Brom-α-amino-butan, β-Brom-butylamin $C_4H_{10}NBr = CH_3\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Durch 3—4-stdg. Erhitzen von β-Oxy-butylamin mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° (KOLSHORN, *B.* 37, 2481). Bei 3½-stdg. Erhitzen von β-Äthoxy-butylamin mit 3—4 Tln. Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) auf 145° (BOOKMAN, *B.* 28, 3115). — Beim Schütteln des Hydrobromids mit Benzoylchlorid und Kalilauge entsteht N-[β-Brom-butyl]-benzamid $C_2H_5\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$, das beim Destillieren mit Kalilauge 5-Äthyl-2-phenyl-oxazolin $\begin{matrix}C_2H_5\cdot CH\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5\\ CH_2\!-\!-\!N\end{matrix}$ (Syst. No. 4195) liefert (B.). Mit CS_2 und Kalilauge entsteht 2-Mercapto-5-äthyl-thiazolin $\begin{matrix}C_2H_5\cdot CH\cdot S\cdot C\cdot SH\\ CH_2\!=\!=\!N\end{matrix}$ (Syst. No. 4271) (B.). — Hydrobromid. Sehr hygroskopische Tafeln. Sintert bei 131°, schmilzt bei ca. 142° (K.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

4-Brom-1-amino-butan, δ-Brom-α-amino-butan, δ-Brom-butylamin $C_4H_{10}NBr = CH_2Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Bei 4—5-stdg. Erhitzen von 6 g bromwasserstoffsaurem δ-Phenoxy-butylamin mit 20 ccm rauchender Bromwasserstoffsäure auf 150° (BLANK, *B.* 25, 3044). Aus salzsaurem δ-Phenoxy-butylamin mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,82) unter Druck bei 100° (v. BRAUN, BESCHKE, *B.* 39, 4121). — Liefert beim Erwärmen mit Alkali Pyrrolidin (BL.; v. BR., BE.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

4-Jod-1-amino-butan, δ-Jod-α-amino-butan, δ-Jod-butylamin $C_4H_{10}NI = CH_2I\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Kochen von δ-Phenoxy-butylamin

mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) (GABRIEL, *B.* **42**, 1254 Anm.). — Das Hydrojodid gibt in wäßr. Lösung beim Übersättigen mit Alkali und nachfolgender Destillation Pyrrolidin. — $C_4H_{10}NI + HI$. Krystalle (aus Essigester). F: 107°. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

2. ***2-Amino-butan, β-Amino-butan, [Methyläthylcarbin]-amin, sek. Normalbutylamin, sek. Butylamin*** $C_4H_{11}N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$.

a) ***Rechtsdrehendes sek. Butylamin, d-sek.-Butylamin*** $C_4H_{11}N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$. *B.* Durch Spalten des inakt. Amins mit d-Weinsäure; das saure d-Tartrat des d-sek.-Butylamins krystallisiert zuerst aus (THOMÉ, *B.* **36**, 582). — *Darst.* Aus (natürlichem) d-sek.-Butylsenföl (Löffelkrautöl) durch Reduktion mit Zinkstaub und Schwefelsäure in alkoh.-wäßr. Lösung (GADAMER, *Ar.* **237**, 99; **239**, 292). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 63°; D_4^{20}: 0,724 (T.); D: 0,7393 (G.). $[\alpha]_D^{15,5}$: +6,42° (G.); $[\alpha]_D^{20}$: +7,44° (T.); $[\alpha]_D^{20}$: +4,06° in 5,2196%iger wäßr. Lösung (G.). — Hydrochlorid. Nadeln. Hygroskopisch (G.). Löslich in Wasser und Alkohol (T.). $[\alpha]_D^{20}$: —1,13° (4,209 g in Wasser zu 30 ccm gelöst) (T.), —2,05° (in 7,285%iger wäßr. Lösung) (G.). — Saures d-Tartrat $C_4H_{11}N + C_4H_6O_6 + H_2O$. Prismatische Krystalle (aus Wasser) (T.). — $2C_4H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Prismen. F: 204—210° (G.).

N-[d-sek.-Butyl]-harnstoff $C_5H_{12}ON_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus schwefelsaurem d-sek.-Butylamin und Kaliumcyanat (URBAN, *Ar.* **242**, 70). — Nadeln. F: 166°. $[\alpha]_D^{20}$: +24,1° (in n/8-alkoh. Lösung), +27,57° (in n/32-Chloroform-Lösung).

N-Äthyl-N'-[d-sek.-butyl]-harnstoff $C_7H_{16}ON_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Entschwefeln des N-Äthyl-N'-[d-sek.-butyl]-thioharnstoffs mit HgO (URBAN, *Ar.* **242**, 70). — Nadeln. F: 92°.

N-Propyl-N'-[d-sek.-butyl]-harnstoff $C_8H_{18}ON_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Analog der entsprechenden Äthyl-Verbindung (s. o.) (U., *Ar.* **242**, 70). — Krystalle. F: 80°. $[\alpha]_D^{20}$: +23,26° (in n/8-alkoh. Lösung), +22,3° (in n/8-Chloroform-Lösung).

N-Isopropyl-N'-[d-sek.-butyl]-harnstoff $C_8H_{18}ON_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3)_2$. Nadeln. F: 134°. $[\alpha]_D^{20}$: +21,74° (in n/8-alkoh. Lösung), +20,98° (in n/8-Chloroform-Lösung) (U., *Ar.* **242**, 70).

N-Butyl-N'-[d-sek.-butyl]-harnstoff $C_9H_{20}ON_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Entschwefeln des N-Butyl-N'-[d-sek.-butyl]-thioharnstoffs mit $AgNO_3$ (U., *Ar.* **242**, 70). — Nadeln. F: 47°. $[\alpha]_D^{20}$: +18,81° (in n/8-alkoh. oder Chloroform-Lösung).

N.N'-Di-[d-sek.-butyl]-harnstoff $C_9H_{20}ON_2 = [CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH]_2CO$. *B.* Durch Einw. von HgO auf N.N'-Di[-d-sek.-butyl]-thioharnstoff (GADAMER, *Ar.* **239**, 294). — Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser (G.). $[\alpha]_D^{20}$: +39,71° (0,6170 g in 24,9158 ccm absol.-alkoh. Lösung) (G.), +41,34° (in n/8-alkoh. Lösung), +39,25° (in n/8-Chloroform-Lösung) (URBAN, *Ar.* **242**, 77).

N-[d-sek.-Butyl]-thioharnstoff $C_5H_{12}N_2S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Ammoniak auf d-sek.-Butylsenföl (A. W. HOFMANN, *B.* **2**, 102; **7**, 510; GADAMER, *Ar.* **237**, 97; URBAN, *Ar.* **242**, 58). — Monokline (SCHWANTKE, *Ar.* **237**, 98) Krystalle. F: 136—137° (G.). 1 Tl. löst sich bei 15° in 104,1 Tln. Wasser (G.). $[\alpha]_D$: +33,97° (in gesättigter wäßr. Lösung) (G.); $[\alpha]_D^{20}$: +22,77° (in 3,568%iger Lösung in 94%igem Alkohol) (G.), +22,09° (in n/8-alkoh. Lösung), +25,65° (in n/8-Chloroform-Lösung) (U.).

N-Methyl-N'-[d-sek.-butyl]-thioharnstoff $C_6H_{14}N_2S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus d-sek.-Butylsenföl und Methylamin in alkoh. Lösung in der Kälte (URBAN, *Ar.* **242**, 59). — Prismatische Krystalle. F: 84°. $[\alpha]_D^{20}$: +30,49° (in n/8-alkoh. Lösung), +29,54° (in n/8-Chloroform-Lösung).

N.N-Dimethyl-N'-[d-sek.-butyl]-thioharnstoff $C_7H_{16}N_2S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CS \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus d-sek.-Butylsenföl und Dimethylamin in alkoh. Lösung in der Kälte (U., *Ar.* **242**, 59). — Krystalle. F: 54°. $[\alpha]_D^{20}$: +67,39° (in n/8-alkoh. Lösung), +45,3° (in n/8-Chloroform-Lösung).

N-Äthyl-N'-[d-sek.-butyl]-thioharnstoff $C_7H_{16}N_2S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Aus d-sek.-Butylsenföl und Äthylamin in alkoh. Lösung in der Kälte (U., *Ar.* **242**, 59). — Nadeln. F: 67°. $[\alpha]_D^{20}$: +25,06° (in n/8-alkoh. oder Chloroform-Lösung).

N.N-Diäthyl-N'-[d-sek.-butyl]-thioharnstoff $C_9H_{20}N_2S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CS \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus d-sek.-Butylsenföl und Diäthylamin (U., *Ar.* **242**, 61). — Nadeln. F: 60—60,5°. $[\alpha]_D^{20}$: +35,05° (in n/8-alkoh. Lösung), +27,51° (in n/8-Chloroform-Lösung).

N-Propyl-N'-[d-sek.-butyl]-thioharnstoff $C_8H_{18}N_2S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus d-sek.-Butylsenföl und Propylamin (U., *Ar.* **242**, 60). — Blättchen. F: 53°. $[\alpha]_D^{20}$: +22,296° (in n/8-alkoh. Lösung), + 23,755° (in n/8-Chloroform-Lösung).

N-Isopropyl-N'-[d-sek.-butyl]-thioharnstoff $C_8H_{18}N_2S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus d-sek.-Butylsenföl und Isopropylamin (U., *Ar.* **242**, 60). — Nadeln. F: 112—112,5°. $[\alpha]_D^{20}$: +21,12° (in n/8-alkoh. Lösung), + 19,85° (in n/8-Chloroform-Lösung).

N-Butyl-N'-[d-sek.-butyl]-thioharnstoff $C_9H_{20}N_2S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus d-sek.-Butylsenföl und Butylamin (U., *Ar.* **242**, 60). — Krystalle. F: 32° (unscharf). $[\alpha]_D^{20}$: + 19,54° (in n/8-alkoh. oder Chloroform-Lösung).

N.N'-Di-[d-sek.-butyl]-thioharnstoff $C_9H_{20}N_2S = [CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH]_2CS$. *B.* Durch 8—10-stdg. Erhitzen von d-sek.-Butylsenföl mit Wasser auf 200°, neben sek. Butylamin (GADAMER, *Ar.* **237**, 99, 103; vgl. URBAN, *Ar.* **242**, 56). Aus d-sek.-Butylsenföl und d-sek.-Butylamin in alkoh. Lösung in der Kälte (U., *Ar.* **242**, 58, 74). — Prismen. F: 108° bis 110° (G.). $[\alpha]_D^{17}$: +41° in 94%igem Alkohol (p = 3,3187) (G.); $[\alpha]_D^{20}$: +39,09° (in n/8-alkoh. Lösung), +36,75° (in n/8-Chloroform-Lösung) (U.).

d-sek.-Butylisothiocyanat, d-sek.-Butylsenföl $C_5H_9NS = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot N{:}CS$. *V.* Als Glykosid: im Kraut von Cochlearia officinalis L. (Löffelkraut) (GADAMER, *Ar.* **237**, 94); daher im ätherischen Öle der Pflanze enthalten (A. W. HOFMANN, *B.* **2**, 102; **7**, 508); in den Samen von Cochlearia officinalis L. (URBAN, *Ar.* **241**, 691); im Kraut von Cardamine amara L. (FEIST, *C.* **1905** II, 1430; vgl. KUNTZE, *Ar.* **245**, 657). — *B.* Durch Einw. von Schwefelkohlenstoff auf in Alkohol gelöstes d-sek.-Butylamin und Behandlung des Reaktionsproduktes mit einer wäßr. Quecksilberchloridlösung (G., *Ar.* **239**, 293; THOMÉ, *B.* **36**, 584). — *Darst.* Zerschnittenes trockenes Löffelkraut (Cochlearia off.) ohne Blüten wird mit 1/5 seines Gewichts weißen gepulverten Senfmehls und mit Wasser zu einem Brei angerührt, eine Nacht stehen gelassen und am anderen Morgen aus einer verzinnten Blase destilliert; das so erhaltene „Löffelkrautöl" besteht fast ganz aus d-sek.-Butylsenföl und enthält daneben vielleicht etwas d-Limonen (G., *Ar.* **237**, 94). — Flüssig. Kp: 159—163° (A. W. H., *B.* **7**, 509), 159° (T.). D_4^{20}: 0,943 (T.). $[\alpha]_D^{20}$: +61,88° (T.), +61,36°; $[\alpha]_D^{20}$: in 5,416%iger Lösung in 94%igem Alkohol: +66,22° (G., *Ar.* **239**, 293).

b) ***Linksdrehendes sek. Butylamin, l-sek.-Butylamin*** $C_4H_{11}N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$. *B.* Durch Spalten des inakt. Amins mit d-Weinsäure; das saure d-Tartrat des d-sek.-Butylamins krystallisiert zuerst aus; man macht aus der Mutterlauge desselben die Base frei und behandelt sie mit l-Weinsäure, worauf das saure l-Tartrat des l-sek.-Butylamins auskrystallisiert (THOMÉ, *B.* **36**, 583). — Flüssig. Kp: 63°. D_4^{20}: 0,725. $[\alpha]_D^{20}$: —7,40°. — Hydrochlorid. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: +1,12° (4,053 g n Wasser zu 30 ccm gelöst). — Saures l-Tartrat. Krystalle.

l-sek.-Butylisothiocyanat, l-sek.-Butylsenföl $C_5H_9NS = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot N{:}CS$. *B.* Durch Einw. von Schwefelkohlenstoff auf l-sek.-Butylamin und Behandlung des Reaktionsproduktes mit $HgCl_2$-Lösung (THOMÉ, *B.* **36**, 584). — Flüssig. Kp: 159°. D_4^{20}: 0,942. $[\alpha]_D^{20}$: —61,80°.

c) ***Inaktives sek. Butylamin, dl-sek.-Butylamin*** $C_4H_{11}N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$. *B.* Aus sek. Butyljodid (Bd. I, S. 123) mit NH_3 (A. W. HOFMANN, *B.* **7**, 513). Aus sek. Butyljodid durch Behandlung mit Silbercyanat und Destillation des Reaktionsprodukts mit Kali (A. W. H.). Durch Reduktion von Methyläthylketoxim mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel zwischen 150—200° oder in Gegenwart von Kupfer über 200°, neben Di-dl-sek.-butyl-amin (MAILHE, *C. r.* **141**, 114; *Bl.* [3] **33**, 964; SABATIER, M., *A. ch.* [8] **16**, 104). Durch Reduktion von Methyläthylketoxim mit Natrium und Alkohol (FREYLON, *A. ch.* [8] **15**, 285). Aus dl-sek.-Butylsenföl mit konz. Schwefelsäure (REYMANN, *B.* **7**, 1289). — Flüssig. Erstarrt nicht bei —72° (PICKERING, *Soc.* **63**, 176). Kp_{758}: 63° (MA.); $Kp_{762,5}$: 62,3—62,5° (VAN ERP, *R.* **14**, 15). D^{15}: 0,7285 (VAN E.); $D_4^{16,7}$: 0,7271 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 214); D^{20}: 0,718 (MENSCHUTKIN, Ж. **29**, 454; *C.* **1898** I, 702). $n_\alpha^{16,7}$: 1,39280; $n_D^{16,7}$: 1,39501; $n_\gamma^{16,7}$: 1,40453 (B.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 712 Cal., bei konstantem Vol.: 710,7 Cal. (LEMOULT, *C. r.* **143**, 747; *A. ch.* [8] **10**, 405). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $4,4 \times 10^{-4}$ (BREDIG, *Ph. Ch.* **13**, 296). — Geschwindigkeit der Oxydation mit $KMnO_4$ in saurer Lösung: VORLÄNDER, BLAU, WALLIS, *A.* **345**, 268; vgl. V., *A.* **345**, 258. — Hydrochlorid. Zerfließliche Nadeln (MA.). — Carbonat. Zer-

fließliche Nadeln (MA.). — $2C_4H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Blätter. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (R.).

Äthyl-dl-sek.-butylamin $C_6H_{15}N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Reduktion von Äthyl-dl-sek.-butyl-hydroxylamin $(C_2H_5)(C_4H_9)N\cdot OH$ mit Zinn und Salzsäure, Zink und Schwefelsäure (BEWAD, Ж. **32**, 466; *J. pr.* [2] **63**, 197) oder Zink und Salzsäure (MAMLOCK, WOLFFENSTEIN, *B.* **34**, 2504). — Kp_{741}: 97—98°; D_0^0: 0,7531; D_0^{20}: 0,7358 (B.). — $C_6H_{15}N + HCl$. F: 118—120° (B.). — $C_6H_{15}N + HBr$. F: 115—118° (B.). — $C_6H_{15}N + HI$. F: 73—75°. Sehr hygroskopisch (B.). — Chloroaurat. Hygroskopische gelbe Kryställchen. F: 118—120° (B.). — $2C_6H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Blättchen. F: 118—120°. In Wasser und Alkohol leicht löslich (B.).

Di-[dl-sek.-butyl]-amin $C_8H_{19}N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Als Hauptprodukt der Reduktion von Methyläthylketoxim mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel zwischen 150° und 200° oder in Gegenwart von Kupfer über 200°, neben dl-sek.-Butylamin (MAILHE, *C. r.* **141**, 114; *Bl.* [3] **33**, 964; SABATIER, M., *A. ch.* [8] **16**, 104). — Flüssigkeit von nicht unangenehmem Laubgeruch. Kp_{758}: 132°. D_0^0: 0,7833. Leicht löslich in Wasser. — $C_8H_{19}N + HCl$. Zerfließlich. — Oxalat. F: 104°.

Oxalsäure-mono-[dl-sek.-butylamid], N-[dl-sek.-Butyl]-oxamidsäure $C_6H_{11}O_3N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von dl-sek.-Butylamin mit Oxalsäure auf 180° (URBAN, *Ar.* **242**, 55). — Krystalle (aus Äther). F: 88—89°.

Kohlensäure-methylester-dl-sek.-butylamid, N-[dl-sek.-Butyl]-carbamidsäure-methylester, N-[dl-sek.-Butyl]-urethylan $C_6H_{13}O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dl-sek.-Butylamin und Chlorameisensäuremethylester mit Kalilauge bei 0° (VAN ERP, *R.* **14**, 18). — Erstarrt nicht bei —70° (VAN E.). Kp_{16}: 83°; D^{15}: 0,972 (VAN E.); $D_4^{24,9}$: 0,9651 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 390). $n_\alpha^{24,9}$: 1,42380; $n_D^{24,9}$: 1,42625; $n_\gamma^{24,9}$: 1,43616 (B.).

Kohlensäure-äthylester-dl-sek.-butylamid, N-[dl-sek.-Butyl]-carbamidsäure-äthylester, N-[dl-sek.-Butyl]-urethan $C_7H_{15}O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dl-sek.-Butylamin und Chlorameisensäureäthylester (VAN ERP, *R.* **14**, 19; DIXON, *Soc.* **67**, 561). — Erstarrt in der Kälte und schmilzt bei —14° bis —13° (VAN E.). Kp: 193° bis 195° (DIXON, *Soc.* **67**, 561); Kp_{15}: 89,8°; D^{15}: 0,9495 (VAN E.); D_4^{26}: 0,9404 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 390). n_α^{26}: 1,42430; n_D^{26}: 1,42666; n_γ^{26}: 1,43652 (B.).

N-[dl-sek.-Butyl]-harnstoff $C_5H_{12}ON_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem dl-sek.-Butylamin mit Kaliumcyanat (DIXON, *Soc.* **67**, 560). — Prismen (aus Aceton). F: 169—170°.

N-[d-sek.-Butyl]-N'-[dl-sek.-butyl]-harnstoff $C_9H_{20}ON_2 = [CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH]_2CO$. *B.* Durch Entschwefeln des N-[d-sek.-Butyl]-N'-[dl-sek.-butyl]-thioharnstoffs mit $AgNO_3$ (URBAN, *Ar.* **242**, 71). — Krystalle. F: 132°. $[\alpha]_D^{20}$: +24,62° (in n/8-alkoh. Lösung), +17,88° (in n/8-Chloroform-Lösung).

N.N'-Di-[dl-sek.-butyl]-harnstoff $C_9H_{20}ON_2 = [CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH]_2CO$. *B.* Aus dl-sek.-Butyl-carbamidsäure-äthylester bei 3-stdg. Erhitzen mit dl-sek.-Butylamin auf 210—240° (DIXON, *Soc.* **67**, 561). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 137—138°.

N-[dl-sek.-Butyl]-thioharnstoff $C_5H_{12}N_2S = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus dl-sek.-Butylsenföl durch Erhitzen mit wäßr. Ammoniak auf 100° (A. W. HOFMANN, *B.* **7**, 513) oder durch Behandlung mit alkoh. Ammoniak (DIXON, *Soc.* **67**, 559). — Krystalle. F: 133° (A. W. H.), 127,5—128,5° (D.).

N-Methyl-N'-[dl-sek.-butyl]-thioharnstoff $C_6H_{14}N_2S = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von Methylsenföl mit dl-sek.-Butylamin in alkoh. Lösung (DIXON, *Soc.* **63**, 321). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 79—80°.

N-Äthyl-N'-[dl-sek.-butyl]-thioharnstoff $C_7H_{16}N_2S = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylsenföl mit dl-sek.-Butylamin (DIXON, *Soc.* **63**, 322). — Krystalle. F: 57—58°.

N-[d-sek.-Butyl]-N'-[dl-sek.-butyl]-thioharnstoff $C_9H_{20}N_2S = [CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH]_2CS$. *B.* Durch Einw. von dl-sek.-Butylamin auf d-sek.-Butylsenföl in alkoh. Lösung (GADAMER, *Ar.* **237**, 101; URBAN, *Ar.* **242**, 58). — Prismen. F: 102—102,5° (G.), 113° (U.). $[\alpha]_D^{17}$: +18,53° in 94%igem Alkohol (p = 3,3187) (G.); $[\alpha]_D^{20}$: +16,57° (in n/8-alkoh. Lösung), +17,24° (in n/8-Chloroform-Lösung).

N.N'-Di-[dl-sek.-butyl]-thioharnstoff $C_9H_{20}N_2S = [CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH]_2CS$. *B.* Aus dl-sek.-Butylsenföl und dl-sek.-Butylamin durch Kochen in alkoh. Lösung (DIXON, *Soc.* **63**, 320). — Prismen (aus Benzol). F: 100—101°.

dl-sek.-Butylisothiocyanat, dl-sek.-Butylsenföl $C_5H_9NS = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot N:CS$. *B.* Aus dl-sek.-Butylamin durch Behandlung mit CS_2 und darauf mit $HgCl_2$ (A. W. HOFMANN, *B.* **7**, 513; DI., *Soc.* **63**, 321). — Flüssig. Kp: 159,5°; D^{12}: 0,944 (H.).

Schwefelsäure-mono-[äthyl-dl-sek.-butyl-amid], Äthyl-dl-sek.-butylamin-N-sulfonsäure, N-Äthyl-N-[dl-sek.-butyl]-sulfamidsäure $C_6H_{15}O_3NS = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot N(SO_3H) \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von SO_2 in eine Benzollösung des Äthyl-dl-sek.-butyl-hydroxylamins $(C_2H_5)(C_4H_9)N \cdot OH$ (MAMLOCK, WOLFFENSTEIN, *B.* **34**, 2504). — Amorph. F: 89—93°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Benzol, schwer in Äther; unlöslich in Ligroin. — Bariumsalz. In Wasser leicht löslich.

Salpetrigsäure-äthyl-[dl-sek.-butyl]-amid, N-Nitroso-äthyl-dl-sek.-butylamin, Äthyl-[dl-sek.-butyl]-nitrosamin $C_6H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot N(NO) \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Nitrosierung von Äthyl-dl-sek.-butylamin (BEWAD, Ж. **32**, 469; *J. pr.* [2] **63**, 198). — Öl. Kp_{760}: 202—203° (Zers.); Kp_{15-16}: 87—88°.

Salpetersäure-[dl-sek.-butyl]-amid, N-Nitro-dl-sek.-butylamin $C_4H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot NO_2$ s. sek. **Butylnitramin**, Syst. No. 395.

N-Nitro-N-[dl-sek.-butyl]-carbamidsäure-methylester $C_6H_{12}O_4N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot N(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Nitrieren von dl-sek.-Butyl-carbamidsäure-methylester (VAN ERP, *R.* **14**, 23). — Erstarrt nicht bei —70° (VAN E.). D^{15}: 1,1355 (VAN E.); $D_4^{23,3}$: 1,1248 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 390). $n_\alpha^{23,3}$: 1,43879; $n_D^{23,3}$: 1,44167; $n_\gamma^{23,3}$: 1,45532 (B.).

N-Nitro-N-[dl-sek.-butyl]-carbamidsäure-äthylester $C_7H_{14}O_4N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot N(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Nitrieren von dl-sek.-Butyl-carbamidsäure-äthylester (VAN ERP, *R.* **14**, 24). — Erstarrt nicht bei —70° (VAN E.). D^{15}: 1,094 (VAN E.); $D_4^{21,4}$: 1,0861 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 390). $n_\alpha^{21,4}$: 1,43685; $n_D^{21,4}$: 1,43972; $n_\gamma^{21,4}$: 1,45287 (B.)

3-Brom-2-amino-butan, γ-Brom-β-amino-butan $C_4H_{10}NBr = CH_3 \cdot CHBr \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$. *B.* Durch 8-stdg. Erhitzen von 3-Amino-butanol-(2) mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° (STRAUSS, *B.* **33**, 2828). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

3. ***1-Amino-2-methyl-propan. α-Amino-β-methyl-propan. Isobutylamin*** $C_4H_{11}N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von Isobutylchlorid mit wäßr. oder wäßr.-alkoh. Ammoniak unter Druck, neben Di- und Triisobutylamin (H. MALBOT, *C. r.* **104**, 63; *A. ch.* [6] **13**, 493, 557; *Bl.* [3] **4**, 693; BERG, *A. ch.* [7] **3**, 301). Aus Isobutylbromid mit alkoh. Ammoniak bei 150°, neben Di- und Triisobutylamin (A. W. HOFMANN, REIMER, *B.* **3**, 756; vgl. LADENBURG, *B.* **12**, 949). Aus Isobutyljodid und NH_3 (A. W. HOFMANN, RÖMER, *B.* **7**, 511; vgl. H. MAL., *A. ch.* [6] **13**, 499). Aus Isobutylalkohol und Zinkchlorid-Ammoniak bei 260—280°, neben Di- und Triisobutylamin (MERZ, GASIOROWSKI, *B.* **17**, 623). Aus isobutylschwefelsaurem Kalium durch Destillation mit Kaliumcyanat und Kochen des Reaktionsproduktes mit alkoh. Kalilauge (WURTZ, *A.* **85**, 199; **93**, 124; *A. ch.* [3] **42**, 164; LINNEMANN, *A.* **162**, 23). Aus Isobutylurethan, erhalten durch Kochen einer äther. Lösung von Isovalerazid mit über Kalk destilliertem Alkohol, durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150° (CURTIUS, HILLE, *J. pr.* [2] **64**, 417). Aus N.N'-Diisobutylharnstoff, erhalten durch Kochen einer äther. Lösung von Isovalerazid mit 50%igem Alkohol, durch konz. Salzsäure bei 150° (CU., HI., *J. pr.* [2] **64**, 403, 417). Aus Isovaleramid, Brom und Alkalilauge, neben N-Isobutyl-N'-isovaleryl-harnstoff (A. W. HOFMANN, *B.* **15**, 769). — *Darst.* Man erhitzt Isobutylchlorid mit 10 Mol.-Gew. Ammoniak in wäßr. Lösung unter Druck (H. MAL., *Bl.* [3] **4**, 694, 697). Man erhitzt ein äquivalentes Gemisch von Isobutylchlorid und wäßr.-alkoh. Ammoniak 10 Stunden auf ca. 110—115°, filtriert das ausgeschiedene Ammoniumsalz ab, sättigt mit Salzsäure, destilliert das unangegriffene Isobutylchlorid und den Alkohol ab, konzentriert stark, filtriert, macht mit Kali die Amine frei und unterwirft sie der fraktionierten Destillation, wobei zuerst hauptsächlich Isobutylamin übergeht; das rohe, durch ein gleiches Vol. Wasser verdünnte Isobutylamin führt man durch Oxalsäurediäthylester in N.N'-Diisobutyl-oxamid über, das aus Alkohol umkrystallisiert und dann mit siedender alkoh. Kalilauge verseift wird (BERG, *A. ch.* [7] **3**, 301; vgl. A. W. HO., REI., *B.* **3**, 756; H. MAL., *C. r.* **104**, 228; *A. ch.* [6] **13**, 530). Über Trennung von Diisobutylamin s. S. 166.

Flüssig. Erstarrt nicht bei —77° (PICKERING, *Soc.* **63**, 174). $Kp_{749,5}$: 66,2—66,7° (VAN ERP, *R.* **14**, 15); $Kp_{755,7}$: 67,7° (R. SCHIFF, *B.* **19**, 565); Kp: 68—69° (PERKIN, *Soc.* **55**, 694). D_4^0: 0,7464; D_{10}^{10}: 0,7408; D_{15}^{15}: 0,7363; D_{20}^{20}: 0,7322; D_{25}^{25}: 0,7283 (PE.); D^{15}: 0,7345 (VAN E.); D_4^{17}: 0,7359 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 214); $D_4^{67,7}$: 0,6865 (R. SCH.). Mit Wasser in allen Verhältnissen unter Erwärmung mischbar (LINNEMANN, *A.* **162**, 24). Lösungswärme des gasförmigen Isobutylamins: BONNEFOI, *A. ch.* [7] **23**, 377. Löst sich in Wasser und in Alkohol unter Kontraktion (PERKIN). n_α^{17}: 1,39664; n_D^{17}: 1,39878; n_γ^{17}: 1,40829 (BRÜHL). Verdampfungswärme des Isobutylamins: BONNEFOI. Molekulare Verbrennungswärme für flüssiges Isobutylamin bei konstantem Druck: 714,1 Cal., bei konstantem Vol.: 712,8 Cal. (LEMOULT, *C. r.* **143**, 747; *A. ch.* [8] **10**,

406), für gasförmiges Isobutylamin bei konstantem Druck: 725,36 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* **52**, 343). Spezifische Wärme des flüssigen Isobutylamins: BONNEFOI. Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* **55**, 748. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,1 \times 10^{-4}$ (BREDIG, *Ph. Ch.* **13**, 295; DALLE, *C.* **1902 I**, 913; vgl. OSTWALD, *J. pr.* [2] **33**, 361). Dielektr.-Konst.: SCHLUNDT, *C.* **1902 I**, 3. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **9**, 95. — Geschwindigkeit der Oxydation von Isobutylamin mit $KMnO_4$ in saurer Lösung: VORLÄNDER, BLAU, WALLIS, *A.* **345**, 268; vgl. VO., *A.* **345**, 257, 258. Isobutylamin liefert bei der Einw. von salpetriger Säure 75% Trimethylcarbinol und 25% Isobutylalkohol (HENRY, *C. r.* **145**, 899; vgl. LINNEMANN, *A.* **162**, 24). Einw. von Isobutyljodid auf Isobutylamin in der Kälte: RUDNEW, *J. pr.* [2] **46**, 312. — Mikrochemische Reaktionen: BOLLAND, *M.* **29**, 974.

Hydrat des Isobutylamins $C_4H_{11}N + H_2O$. Flüssigkeit. $D^{13,9}$: 0,7566. Mischbar mit Wasser (HENRY, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **27**, 460).

Caesiumisobutylamid $C_4H_{10}NCs = C_4H_9 \cdot NHCs$. *B.* Aus Isobutylamin und Caesium (RENGADE, *C. r.* **141**, 196; *A. ch.* [8] **11**, 402). — Weiße Nadeln. Bräunt sich an der Luft, manchmal unter Entzündung. Zersetzt sich bei 110°. Sehr leicht löslich in Isobutylamin. Wasser zersetzt in Isobutylamin und CsOH.

Salze des Isobutylamins $C_4H_{11}N + HCl$. Zerfließliche Krystalle (WURTZ, *A. ch.* [3] **42**, 166; *A.* **93**, 125). F: 160° (LINNEMANN, *A.* **162**, 24). 1 Tl. löst sich in 0,73 Tln. Wasser bei 15° (LI.). Leicht löslich in Alkohol (LI.). — Uranat. Hellorangefarbener Niederschlag (CARSON, NORTON, *Am.* **10**, 221). — Neutrales Oxalat $2C_4H_{11}N + C_2H_2O_4$. Tafeln (H. MALBOT, *A. ch.* [6] **13**, 537). — Saures Oxalat $C_4H_{11}N + C_2H_2O_4 + {}^1/_2H_2O$. Nadeln (H. MAL.). — $2C_4H_{11}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Tafeln (WURTZ). — $2C_4H_{11}N + 2HCl + RuCl_4$. Tief dunkelgrüne Blättchen (GUTBIER, ZWICKER, *B.* **40**, 694). — $2C_4H_{11}N + 2HBr + RuBr_4$. Blauschwarze Nadeln (GU., Z.). — $2C_4H_{11}N + PdCl_2 = Pd(C_4H_{11}N)_2Cl_2$. Hellgelbe Krystalle (GU., KRELL, *B.* **39**, 1297). — $4C_4H_{11}N + 2PdCl_2 = Pd(C_4H_{11}N)_4Cl_2 + PdCl_2$. Rosenrote Nädelchen (GU., K., *B.* **39**, 1295). — $2C_4H_{11}N + 2HCl + PdCl_2$. Braune Blättchen (GU., K., *B.* **39**, 1299). — $2C_4H_{11}N + PdBr_2 = Pd(C_4H_{11}N)_2Br_2$. Dunkelgelbe Krystalle (GU., K., *B.* **39**, 1297) — $4C_4H_{11}N + 2PdBr_2 = Pd(C_4H_{11}N)_4Br_2 + PdBr_2$. Rosenrote Nadeln (GU., K., *B.* **39**, 1295). — $2C_4H_{11}N + 2HBr + PdBr_2$. Rotbraune Blättchen (GU., K., *B.* **39**, 1299). — $2C_4H_{11}N + PdI_2 = Pd(C_4H_{11}N)_2I_2$. Braungelbe Krystalle (GU., K., *B.* **39**, 1297). — $2C_4H_{11}N + 2HCl + PdCl_4$. Braunglänzende Blättchen (GU., WOERNLE, *B.* **39**, 4139). — $2C_4H_{11}N + 2HBr + PdBr_4$. Blauschwarze Nadeln (GU., WOE.). — $2C_4H_{11}N + 2HCl + IrCl_4$. Braunrote, sechsseitig umgrenzte Täfelchen (aus 10%iger Salzsäure). Löslich in Wasser, sehr wenig löslich in siedendem absol. Alkohol (GU., LINDNER, *Ph. Ch.* **69**, 311; GU., RIESS, *B.* **42**, 4773). — $2C_4H_{11}N + 2HBr + IrBr_4$. Dunkelblauschwarze, anscheinend monokline (LENK, *B.* **42**, 4771, 4776) Platten, Spieße und Prismen (aus verd. Bromwasserstoffsäure in Gegenwart von Bromdämpfen). Löslich in Wasser und verd. Bromwasserstoffsäure. Empfindlich gegen Belichtung (GU., RIESS, *B.* **42**, 4776). — $2C_4H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Krystalle (WURTZ, *A. ch.* [3] **42**, 167; *A.* **93**, 126; LINNEMANN, *A.* **162**, 24). Zersetzt sich gegen 225° (HECHT, *B.* **25**, 813), 210° (CURTIUS, HILLE, *J. pr.* [2] **64**, 417). — $2C_4H_{11}N + 2HBr + PtBr_4$. Rubinrote monokline (LENK, *B.* **42**, 4245) Prismen. Beginnt bei 264° zu erweichen. F: 266° (GU., BAURIEDEL, *B.* **42**, 4248).

Methylisobutylamin $C_5H_{13}N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Man trägt allmählich unter Kühlung in 30 g 33%iger Methylaminlösung 23 g Isobutyraldehyd ein und versetzt nach ½ Stunde mit Natronlauge; man löst je 20 g des ausgeschiedenen und mit festem Ätzkali getrockneten Öles in 200 g absol. Alkohol und trägt 35 g Natrium in die zum Sieden erhitzte Lösung ein (STOERMER, v. LEPEL, *B.* **29**, 2115). — Fischartig riechende, hygroskopische, brennbare Flüssigkeit. Kp: 76—78°. D^{18}: 0,7222. — $C_5H_{13}N + HCl$. Blättchen. F: 177° bis 179°. Löslich in Wasser, Chloroform, heißem Benzol und Alkohol; unlöslich in Äther. — $2C_5H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Rote Prismen. F: 192°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in heißem Alkohol, unlöslich in Äther.

Trimethylisobutylammoniumhydroxyd $C_7H_{19}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Chlorid bezw. Jodid entsteht aus Isobutylchlorid (COLLIE, SCHRYVER, *Soc.* **57**, 774) bezw. Isobutyljodid (H. MALBOT, A. MALBOT, *Bl.* [3] **6**, 710) und Trimethylamin. — Sowohl die freie Base wie das Chlorid zerfallen beim Erhitzen unter Bildung von Dimethylisobutylamin (C., SCH.). — $2C_7H_{18}N \cdot Cl + PtCl_4$ (C., SCH.; H. M., A. M.).

Äthylisobutylamin $C_6H_{15}N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Schwefelsäurechlorhydrin auf p-Toluolsulfonsäure-äthylisobutylamid (MARCKWALD, v. DROSTE-HUELSHOFF, *B.* **32**, 562). — Öl. Kp: 98° (M., v. D.-H.). — Hydrochlorid. Luftbeständige Kry-

stalle. F: 209° (geringe Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther (M., v. D.-H.). — $2 C_6H_{15}N + 2 HCl + PtCl_4$. Rotgelbe, ditetragonal-bipyramidale (RIES, *Z. Kr.* **36**, 343; vgl. *Groth*, *Ch. Kr.* **1**, 514) Krystalle. F: 201° (Zers.) (M., v. D.-H.). D^{15}: 1,804 (LE BEL, *C. r.* **125**, 353). Ziemlich leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol (M., v. D.-H.). — $2 C_6H_{15}N + 2 HBr + PtBr_4$. Ditetragonal-bipyramidale (R.) Krystalle. D: 2,440 (R.).

Methyläthylisobutylamin $C_7H_{17}N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Durch mehrtägiges Kochen von Äthylisobutylamin-Lösungen mit methylschwefelsaurem Kalium (MARCKWALD, v. DROSTE-HUELSHOFF, *B.* **32**, 562). — Kp: 105° (M., v. D.-H.). — $C_7H_{17}N + HI$. Krystalle (aus Aceton). F: 132° (E. WEDEKIND, O. WEDEKIND, *B.* **41**, 461). — $C_7H_{17}N + HCl + AuCl_3$. F: 99°. Schwer löslich in Wasser (M., v. D.-H.). — $2 C_7H_{17}N + 2 HCl + PtCl_4$. F: 197° (Zers.). Ziemlich löslich in Wasser, schwer in Alkohol (M., v. D.-H.).

Propylisobutylamin $C_7H_{17}N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Isobutylamin und Propyljodid (LE BEL, *C. r.* **129**, 549). Durch Spaltung von p-Toluolsulfonsäure-propylisobutylamid mit Schwefelsäurechlorhydrin (MARCKWALD, *B.* **32**, 3509). Durch Reduktion einer alkoh. Lösung von Isobutylpropargylamin $C_4H_9 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C{:}CH$ (Syst. No. 339) mit Natrium (PAAL, HEUPEL, *B.* **24**, 3048). — Flüssig. Riecht zugleich basisch und nach Fuselöl (M.). Kp_{768}: 123 (M.); Kp: 123—125° (P., H.), 125° (LE BEL, *C. r.* **129**, 549). Schwer löslich in Wasser (M.). — $C_7H_{17}N + HCl$. Blättchen (aus Alkohol-Äther) (P., H.). Schmilzt nach P., H. bei 135°, nach M. unter vorheriger starker Sublimation bei 275°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in kaltem Aceton (M.). — Saures Oxalat $C_7H_{17}N + C_2H_2O_4$. Nädelchen. F: 224° (P., H.). — $C_7H_{17}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Kryställchen. F: 187—188°. Leicht löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol (M.). — $2 C_7H_{17}N + 2 HCl + PtCl_4$. Orangefarbene (M.) monoklin-prismatische (RIES, *Z. Kr.* **36**, 345) Krystalle. F: 187—188° (M.). D^{15}: 1,702 (LE BEL, *C. r.* **125**, 352). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol (M.).

[β.β-Dibrom-propyl]-isobutylamin (?) $C_7H_{15}NBr_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CBr_2 \cdot CH_3$ (?). *B.* Beim Eintragen von Isobutylbromallylamin $C_4H_9 \cdot NH \cdot C_3H_4Br$ in überschüssige verd. Bromwasserstoffsäure (PAAL, *B.* **21**, 3195). — $C_7H_{15}NBr_2 + HBr$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol. Liefert mit $AuCl_3$ ein sofort in blutroten Nadeln krystallisierendes Doppelsalz.

[β.γ-Dibrom-propyl]-isobutylamin $C_7H_{15}NBr_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$. *B.* Man erhält das Hydrobromid, wenn man eine gutgekühlte eisessigsaure Lösung von 1 Mol.-Gew. Isobutylallylamin mit 1 Mol.-Gew. Brom und dann mit überschüssiger konz. Bromwasserstoffsäure versetzt (PAAL, *B.* **21**, 3194). — Schweres Öl. Unbeständig (P.). — $C_7H_{15}NBr_2 + HBr$. Nadeln (aus Wasser) (P.). F: 192° (P., HEUPEL, *B.* **24**, 3045). Leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich schwer in Alkohol (P.). Liefert mit $AuCl_3$ ein gelbes, zunächst öliges, rasch krystallinisch erstarrendes Doppelsalz (P.).

Äthylpropylisobutylamin $C_9H_{21}N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Propylisobutylamin und Äthyljodid (LE BEL, *C. r.* **129**, 549). — Kp: 146° (LE BEL). — $2C_9H_{21}N + 2HCl + PtCl_4$. Ditetragonal-bipyramidale (RIES, *Z. Kr.* **36**, 357; vgl. *Groth*, *Ch. Kr.* **1**, 523) Krystalle. D: 1,732 (R.).

Methyläthylpropylisobutylammoniumhydroxyd $C_{10}H_{25}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)(C_2H_5)(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot OH$. Die Salze existieren nach LE BEL (*C. r.* **112**, 725; **129**, 549; *B.* **33**, 1003) in 2 verschiedenen inaktiven Formen (α- und β-Form). — *B.* Das Jodid der β-Form entsteht fast ausschließlich (LE BEL) durch 20-stündiges Erhitzen von Methyläthylisobutylamin mit der berechneten Menge Propyljodid im Druckrohr auf 100° (MARCKWALD, v. DROSTE-HUELSHOFF, *B.* **32**, 563). Die Jodide der α- und β-Form entstehen beim Erhitzen von Äthylpropylisobutylamin mit Methyljodid auf 120° (LE BEL). — Beide Modifikationen des Chlorids erlangen durch Kulturen von Penicillium glaucum optisches Drehungsvermögen; die Aktivierung gelingt indes beim α-Chlorid viel leichter als beim β-Chlorid; beim α-Chlorid bleibt nach der Pilzkultur die linksdrehende, beim β-Chlorid die rechtsdrehende Form übrig; das akt. α-Chlorid wird durch Einw. von Salzsäure racemisiert, das akt. β-Chlorid behält hierbei seine Rechtsdrehung (LE BEL). — Inakt. β-Jodid $C_{10}H_{24}N \cdot I$. Weiße Krystalle. F: 196,5°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$, unlöslich in Äther (M., v. D.-H.). — Inakt. β-Goldsalz $C_{10}H_{24}N \cdot Cl + AuCl_3$. F: 103°. Löslich in Alkohol, ganz unlöslich in Wasser (M., v. D.-H.). — Inakt. α-Platinsalz $2C_{10}H_{24}N \cdot Cl + PtCl_4$. Reguläre Oktaeder (LE BEL; vgl. *Groth*, *Ch. Kr.* **1**, 480). — Inakt. β-Platinsalz $2C_{10}H_{24}N \cdot Cl + PtCl_4$. Oktaederähnliche rhombische Bipyramiden (LE BEL; vgl. *Groth*, *Ch. Kr.* **1**, 480). F: 233° (LE BEL), 236° (Zers.) (M., v. D.-H.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (M., v. D.-H.). Schwerer löslich als das α-Salz (LE BEL).

Isopropylisobutylamin $C_7H_{17}N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3)_2$. — $2C_7H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Tetragonale Krystalle. D: 1,678 (RIES, *Z. Kr.* **39**, 61).

Diisobutylamin $C_8H_{19}N = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2NH$. *B.* Durch Erhitzen von Isobutylchlorid mit wäßr. oder wäßr.-alkoh. Ammoniak unter Druck, neben Mono- und Triisobutylamin (H. MALBOT, *C. r.* **104**, 63; *A. ch.* [6] **13**, 493, 557; *Bl.* [3] **4**, 693; BERG, *A. ch.* [7] **3**, 301). Aus Isobutylbromid und alkoh. Ammoniak bei 150°, neben Mono- und Triisobutylamin (A. W. HOFMANN, REIMER, *B.* **3**, 756; LADENBURG, *B.* **12**, 949). Aus Isobutylalkohol und Zinkchlorid-Ammoniak bei 260—280°, neben Mono- und Triisobutylamin (MERZ, GASIOROWSKI, *B.* **17**, 623). Man trennt das Gemisch der Amine annähernd durch fraktionierte Destillation. — Trennung von Mono- und Diisobutylamin durch Überführung in isobutyl- und diisobutyloxamidsaures Calcium, von denen ersteres in Wasser und Alkohol viel schwerer löslich als letzteres ist: H. MAL., *C. r.* **104**, 228; *A. ch.* [6] **13**, 532. Trennung des Diisobutylamins von Mono- und Triisobutylamin durch Überführung in das in Wasser und Alkohol schwer lösliche saure Oxalat des Diisobutylamins: H. MAL., *A. ch.* [6] **13**, 539; BERG, Reinigung des Diisobutylamins in Form seiner Nitrosoverbindung, die man durch Erhitzen mit Salzsäure zerlegt: LAD.

Flüssig. Erstarrt bei —77° (PICKERING, *Soc.* **63**, 178). $Kp_{771,5}$: 140,6—140,8° (BERG, *A. ch.* [7] **3**, 302); Kp: 139—140° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **55**, 697), 135—137° (LADENBURG, *B.* **12**, 950). D_4^1: 0,7577; D_{10}^{10}: 0,7528; D_{15}^{15}: 0,7491; D_{20}^{20}: 0,7457; D_{25}^{25}: 0,7425 (PE.); $D_4^{19,6}$: 0,7450 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 218). In Wasser sehr wenig löslich (PICKERING). $n_\alpha^{19,6}$: 1,40712; $n_D^{19,6}$: 1,40934; $n_\gamma^{19,6}$: 1,41919 (BRÜHL). Verdampfungswärme: KAHLENBERG, *C.* **1901** II, 387. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1353,6 Cal., bei konstantem Vol.: 1351,2 Cal. (LEMOULT, *C. r.* **143**, 748; *A. ch.* [8] **10**, 415). Spezifische Wärme: KAH. Magnetische Rotation: PE., *Soc.* **55**, 748. Dielektr.-Konst.: SCHLUNDT, *C.* **1902** I, 3. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $4,8 \times 10^{-4}$ (BREDIG, *Ph. Ch.* **13**, 297). Neutralisationswärme: COLSON, *A. ch.* [6] **19**, 412. — Geschwindigkeit der Oxydation mit $KMnO_4$ in saurer Lösung: VORLÄNDER, BLAU, WALLIS, *A.* **345**, 271; vgl. V., *A.* **345**, 257). Bindung von CO_2 in Gegenwart von Kalkmilch: SIEGFRIED, NEUMANN, *H.* **54**, 434. — Physiologische Wirkung: HILDEBRANDT, *A. Pth.* **54**, 131.

Hydrat des Diisobutylamins $C_8H_{19}N + H_2O$. Flüssig. $D^{13,9}$: 0,7479. Sehr wenig löslich in Wasser (HENRY, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **27**, 461).

Salze des Diisobutylamins $C_8H_{19}N + HCl$. Blättchen (H. MALBOT, *C. r.* **104**, 367; *A. ch.* [6] **13**, 496). Sublimiert von 240° an und schmilzt teilweise bei 262° (H., MAL.). 1 Tl. Salz löst sich bei 15° in 1,6 Tln. Wasser, bei 14° in 1,8 Tln. gewöhnlichem Alkohol, bei 15° in 1350 Tln. Äther und in 620 Tln. siedendem Äther (H. MAL.). Absorbiert in einer Atmosphäre von trocknem Chlorwasserstoff ein zweites Mol.-Gew. HCl, dessen Dissoziationstension von der Temp. abhängig ist (COLSON, *C. r.* **124**, 504). — $C_8H_{19}N + HI$. Blättchen (H. MAL., *A. ch.* [6] **13**, 556). — Acetat $C_8H_{19}N + C_2H_4O_2$. Krystalle. F: 86° (ZOPPELLARI, *G.* **26** I, 258). — Saures Oxalat $C_8H_{19}N + C_2H_2O_4$. Tafeln (aus Alkohol) (H. MAL., *A. ch.* [6] **13**, 535; *Bl.* [3] **4**, 253). 100 Tle. Wasser von 13° lösen 1,14 Tle. (BERG, *A. ch.* [7] **3**, 302). Noch weniger löslich in Alkohol als in Wasser (H. MAL.). — Salz des Oxalsäuremonoäthylesters $C_8H_{19}N + HO_2C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Äther) (H. MAL., *Bl.* [3] **4**, 253). — Cyanat $C_8H_{19}N + CHON$. Weiß. Zerfließlich. F: 53—54° (MICHAEL, HIBBERT, *A.* **364**, 139). — $C_8H_{19}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe rechtwinklige Tafeln (aus Wasser) (LADENBURG, *B.* **12**, 950). F: 220—223° (EHRENBERG, *J. pr.* [2] **36**, 125). Schwer löslich in kaltem Wasser (LAD.). — Diisobutylaminsalz der Kobaltidinitrodimethylglyoximinsäure (vgl. Bd. I, S. 773) $C_8H_{19}N + [Co(NO_2)_2(C_4H_7O_2N_2)_2]H$. Bräunliche Nädelchen (aus heißem Wasser). Löslich in warmem Wasser und Alkohol (TSCHUGAJEW, *B.* **41**, 2231). — $2C_8H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Dunkelrote Prismen (H. MAL., *C. r.* **104**, 367; *A. ch.* [6] **13**, 498). Krystallographisches: RIES, *Z. Kr.* **39**, 61; *Groth, Ch. Kr.* **1**, 516. D^{15}: 1,62 (LE BEL, *C. r.* **125**, 352). Schmilzt unter Zers. bei 212—213° (EHRENB.).

Äthyldiisobutylamin $C_{10}H_{23}N = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2N \cdot C_2H_5$. — $2C_{10}H_{23}N + 2HCl + PtCl_4$. Dimorph: Erste Modifikation: Rote monoklin-prismatische Krystalle. D: 1,680. Zweite Modifikation: Rote rhombisch-bipyramidale Krystalle. D: 1,563. Unbeständig (RIES, *Z. Kr.* **36**, 357, 358).

Propyldiisobutylamin $C_{11}H_{25}N = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. — $2C_{11}H_{25}N + 2HCl + PtCl_4$. Dimorph: Erste Modifikation: Gelbrote monoklin-prismatische Krystalle. D: 1,535. Zweite Modifikation: Rotgelbe monoklin-prismatische Krystalle. D: 1,580 (RIES, *Z. Kr.* **39**, 64, 65).

Triisobutylamin $C_{12}H_{27}N = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_3N$. *B.* Aus Isobutylchlorid und wäßr. Ammoniak bei 180° in vorwiegender Menge, neben Mono- und Diisobutylamin (H. MALBOT, *C. r.* **104**, 63; *A. ch.* [6] **13**, 493). Aus Isobutylbromid mit alkoh. Ammoniak bei 150°, neben Mono- und Diisobutylamin (A. W. HOFMANN, REIMER, *B.* **3**, 756; LADENBURG, *B.* **12**, 949). Fast ausschließlich aus Isobutyljodid und wäßr. Ammoniak bei 130—160° (H. MAL., *A. ch.* [6] **13**, 499). Neben Mono- und Diisobutylamin aus Isobutylalkohol und Zinkchlorid-

Ammoniak bei 260—280° (MERZ, GASIOROWSKI, *B.* **17**, 623). Über Trennung von Diisobutylamin s. bei diesem.

Flüssig. Erstarrt bei —25,8° (PICKERING, *Soc.* **63**, 178). Kp: 184—186° (SACHTLEBEN, *B.* **11**, 734), 186—188° (H. MALBOT, *A. ch.* [6] **13**, 494). $D_4^{17,3}$: 0,7711 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 218); D_{21}^{21}: 0,785 (SA.). Nicht mischbar mit Wasser (SA.). $n_\alpha^{17,3}$: 1,42280; $n_D^{17,3}$: 1,42519; $n_\gamma^{17,3}$: 1,43571 (BRÜHL). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1971,6 Cal., bei konstantem Vol.: 1969 Cal. (LEMOULT, *C. r.* **143**, 748; *A. ch.* [8] **10**, 420). Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **9**, 96. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,6 \times 10^{-4}$ (BREDIG, *Ph. Ch.* **13**, 299). Salzbildung des Triisobutylamins mit Enolen und Verwendung als Reagens zur Unterscheidung zwischen Enol- und Ketonderivaten: MICHAEL, SMITH, *A.* **363**, 36). — Geschwindigkeit der Oxydation des Triisobutylamins mit $KMnO_4$ in saurer Lösung: VORLÄNDER, BLAU, WALLIS, *A.* **345**, 272; vgl. V., *A.* **345**, 257. Triisobutylamin liefert beim Erhitzen mit der gleichmolekularen Menge konz. Salzsäure auf 200—210° salzsaures Diisobutylamin und Isobutylen (H. MAL., *A. ch.* [6] **13**, 552). Läßt sich nicht in Tetraisobutylammoniumverbindung überführen (A. W. HOFMANN, REIMER, *B.* **3**, 757). Beim Erhitzen von Triisobutylamin mit Isobutylchlorid entstehen salzsaures Diisobutylamin und Isobutylen (H. MAL.). Mit Isobutylbromid erhält man bromwasserstoffsaures Triisobutylamin und Isobutylen (A. W. H., R.). Einw. von Isobutyljodid: H. MAL.

$C_{12}H_{27}N + HCl + AuCl_3$. Amorpher hellgelber Niederschlag, in Wasser fast unlöslich (SACHTLEBEN, *B.* **11**, 734; vgl. LADENBURG, *B.* **12**, 950). — $2C_{12}H_{27}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Blätter. In heißem Wasser ziemlich löslich (SA.), wenig löslich in Alkohol (H. MALBOT, *A. ch.* [6] **13**, 499).

Oxymethyl-isobutylamin, Isobutylaminomethanol, Isobutylaminomethylalkohol $C_5H_{13}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus Isobutylamin und Formaldehydlösung (HENRY, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **28**, 364; *Bl.* [3] **13**, 157). — Flüssig. $D^{11,6}$: 0,8651.

Oxymethyl-diisobutylamin, Diisobutylaminomethanol $C_9H_{21}ON = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2N \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus Diisobutylamin und Formaldehydlösung (HENRY, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **28**, 373; *Bl.* [3] **13**, 158). — Flüssig. $D^{11,6}$: 0,8524 (H.).

Bis-[diisobutylamino]-methan, N.N.N'.N'-Tetraisobutyl-methylendiamin $C_{17}H_{38}N_2 = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2N \cdot CH_2 \cdot N[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Polyoxymethylen und überschüssigem Diisobutylamin beim Erhitzen (EHRENBERG, *J. pr.* [2] **36**, 124). — Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 245—255°. — $C_{17}H_{38}N_2 + CS_2$. Krystallinisch. F: 54°. — Goldchloriddoppelsalz. Gelbes krystallinisches Pulver. Schmilzt bei 185—195° langsam unter Zersetzung. — $C_{17}H_{38}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Fahlgelber krystallinischer Niederschlag. Schmilzt unter Zers. bei 196—198°.

Äthyliden-isobutylamin $C_6H_{13}N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot N{:}CH \cdot CH_3$. *B.* Aus Acetaldehyd und Isobutylamin (HENRY, DEWAEL, *Bull. Acad. roy. Belgique* **1904**, 742; *C.* **1904 II**, 945). — Kp: 90—91°. Verbindet sich mit HCN zu [α-Cyan-äthyl]-isobutylamin.

Isobutyliden-isobutylamin $C_8H_{17}N = (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot N{:}CH \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus N-Chlor-diisobutylamin und alkoh. Natriumäthylatlösung (BERG, *Bl.* [3] **7**, 547). Aus Isobutyraldehyd und Isobutylamin (B.). — Flüssig. Kp_{760}: 130—131°.

Isobutylisocyanid, Isobutylcarbylamin $C_5H_9N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot N{:}C{<}$. *B.* Man erhitzt Isobutyljodid mit Silbercyanid und zersetzt die gebildete Doppelverbindung von Isobutylisocyanid und Silbercyanid durch Kaliumcyanidlösung (GAUTIER, *A. ch.* [4] **17**, 245; GUILLEMARD, *A. ch.* [8] **14**, 413). — Bleibt bei —66° flüssig (GA.). Kp: 114—117° (GA.), 110—111° (GU.). D^4: 0,7873 (GA.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 795,0 Cal. (GU.; vgl. LEMOULT, *C. r.* **148**, 1603). — $C_5H_9N + CuCN$. Prismen (GU., *A. ch.* [8] **14**, 430). — $C_5H_9N + AgCN$. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 916,4 Cal. (GU., *A. ch.* [8] **14**, 427).

Ameisensäure-isobutylamid, N-Isobutyl-formamid, Formylisobutylamin $C_5H_{11}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CHO$. *B.* Durch Kochen von 20 g Isobutylamin mit 33 g 77%iger Ameisensäure (O. SCHMIDT, *Ph. Ch.* **58**, 514). — Kp_{12}: 111°; D_4^{20}: 0,9105; n_α^{20}: 1,43553; n_D^{20}: 1,43786; n_γ^{20}: 1,44984 (O. SCH., *B.* **36**, 2475; *Ph. Ch.* **58**, 514. 523).

Ameisensäure-diisobutylamid, N.N-Diisobutyl-formamid, Formyldiisobutylamin $C_9H_{19}ON = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2N \cdot CHO$. *B.* Aus Diisobutylamin und wasserfreier Ameisensäure (O. SCHMIDT, *Ph. Ch.* **58**, 517). — Flüssig. Kp_{15}: 109—110°; $D_4^{16,6}$: 0,87472; D_4^{20}: 0,8727; n_α^{20}: 1,43841; n_D^{20}: 1,44097; n_γ^{20}: 1,45247 (O. SCH., *B.* **36**, 2476; *Ph. Ch.* **58**, 517, 523).

Essigsäure-isobutylamid, N-Isobutyl-acetamid, Acetylisobutylamin $C_6H_{13}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Natriumacetamid und Kaliumisobutylsulfat beim Erhitzen (TITHERLEY, *Soc.* **79**, 402). — Öl. Kp_{745}: 225—227°. Löslich in Wasser. Schwer

löslich in Kalilauge. — $NaC_6H_{12}ON$. Gelatinöser Niederschlag. — $C_6H_{13}ON + HCl$. Weiße Platten. F: 107°.

Oxalsäure-mono-isobutylamid, N-Isobutyl-oxamidsäure $C_6H_{11}O_3N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Man erhält das Calciumsalz, wenn man rohes Isobutylamin bei Abwesenheit von Wasser mehrere Stunden mit Oxalsäurediäthylester am Rückflußkühler erhitzt, unverändertes Amin abdestilliert und den Rückstand mit Kalkmilch in gelinder Wärme verseift (H. MALBOT, *C. r.* **104**, 229; *A. ch.* [6] **13**, 532). — $Ca(C_6H_{10}O_3N)_2$. Nadeln (aus Alkohol). In Wasser und Alkohol viel weniger löslich als das Salz der Diisobutyloxamidsäure.

Oxalsäure-bis-isobutylamid, N.N'-Diisobutyl-oxamid $C_{10}H_{20}O_2N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Schütteln von Isobutylamin mit Wasser und Oxalsäurediäthylester (H. MALBOT, *C. r.* **104**, 229; *A. ch.* [6] **13**, 531; vgl. A. W. HOFMANN, REIMER, *B.* **3**, 756). — Nadeln. F: 167°; leicht löslich in Alkohol (H. M.).

Oxalsäure-mono-diisobutylamid, N.N-Diisobutyl-oxamidsäure $C_{10}H_{19}O_3N = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2N \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Man erhält das Calciumsalz aus rohem Diisobutylamin durch Erhitzen mit Oxalsäurediäthylester bei Abwesenheit von Wasser, Abdestillieren des unveränderten Amins und Verseifen des Reaktionsproduktes mit Kalkwasser; man trennt vom isobutyloxamidsaurem Calcium durch fraktionierte Krystallisation zuerst aus Wasser, dann aus Alkohol, in denen das Salz der Isobutyloxamidsäure schwerer löslich ist als das der Diisobutyloxamidsäure (H. MALBOT, *C. r.* **104**, 230; *A. ch.* [6] **13**, 533). — $Ca(C_{10}H_{18}O_3N)_2$. Nadeln (aus Alkohol).

Kohlensäure-methylester-isobutylamid, N-Isobutyl-carbamidsäure-methylester, N-Isobutyl-urethylan $C_6H_{13}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Schütteln von Isobutylamin mit Chlorameisensäuremethylester und Kalilauge unter Eiskühlung (VAN ERP, *R.* **14**, 19). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei —23,5° bis —21° (VAN E.). Kp_{18}: 89° (VAN E.). D^{15}: 0,9695 (VAN E.); $D_4^{21,6}$: 0,9651 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 390). $n_\alpha^{21,6}$: 1,42509; $n_D^{21,6}$: 1,42750; $n_\gamma^{21,6}$: 1,43765 (B.).

Kohlensäure-äthylester-isobutylamid, N-Isobutyl-carbamidsäure-äthylester, N-Isobutyl-urethan $C_7H_{15}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Schütteln von Isobutylamin mit Chlorameisensäureäthylester und Kalilauge unter Eiskühlung (VAN ERP, *R.* **14**, 20). Aus Isovaleriansäureazid und siedendem Alkohol (CURTIUS, HILLE, *J. pr.* [2] **64**, 416). — Farblose, nach Äpfeln riechende Flüssigkeit. Erstarrt nicht bei —65° (VAN E.). Kp_{19}: 99° (C., H.); Kp_{17}: 96° (VAN E.); Kp_{15}: 95—96° (O. SCHMIDT, *B.* **36**, 2476; *Ph. Ch.* **58**, 516). D^{15}: 0,9465 (VAN E.); $D_4^{16,8}$: 0,94452; D_4^{20}: 0,9432 (O. SCH.). $D_4^{26,7}$: 0,9386 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 390). n_α^{20}: 1,42623; n_D^{20}: 1,42879; n_γ^{20}: 1,43886 (O. SCH.); $n_\alpha^{26,7}$: 1,42302; $n_D^{26,7}$: 1,42530; $n_\gamma^{26,7}$: 1,43534 (B.). — Isobutylurethan erzeugt Kopfschmerz und Brechreiz (O. SCHMIDT, *Ph. Ch.* **58**, 515 Anm.).

N-Isobutyl-harnstoff $C_5H_{12}ON_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Isobutylammoniumchlorid und Kaliumcyanat (DIXON, *Soc.* **67**, 559). — Nadeln (aus Aceton). F: 140,5—141,5°. Schwer löslich in Aceton und Benzol.

N.N'-Diisobutyl-harnstoff $C_9H_{20}ON_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Versetzen einer heißen alkoh. Lösung des N.N'-Diisobutyl-thioharnstoffs mit einer Lösung von $AgNO_3$ in wäßr. Alkohol (DIXON, *Soc.* **67**, 560). Aus dem Quecksilbersalz der Isobutylthiocarbamidsäure beim Erhitzen (ANSCHÜTZ, *A.* **359**, 212). Aus Isovalerylazid beim Kochen mit 50%igem Alkohol (CURTIUS, HILLE, *J. pr.* [2] **64**, 416). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 135—136° (D.), 128° (C., H.). Unlöslich in kaltem Wasser (D.), leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther (C., H.).

N-Isobutyl-N'-isovaleryl-harnstoff $C_{10}H_{20}O_2N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Isovaleramid mit 1 Mol.-Gew. Brom und mit Kalilauge (A. W. HOFMANN, *B.* **15**, 758). — Nadeln. F: 102°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther.

ω-Isobutyl-biguanid $C_6H_{15}N_5 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$. *B.* Man gibt Isobutylamin zu Kupfersulfatlösung, bis das zuerst ausgefällte Kupferhydroxyd wieder in Lösung gegangen ist, sättigt diese mit Dicyandiamid und erhitzt die Flüssigkeit 10 bis 12 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 50—60°; das ausgeschiedene Sulfat des Kupfer-Isobutylbiguanids wird mit H_2S zerlegt und die Schwefelsäure mit Barytwasser entfernt (SMOLKA, *M.* **4**, 816, 823, 829). — Dicker Sirup. Die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch. Treibt NH_3 aus den Salzen aus; zieht begierig CO_2 an. — $C_6H_{15}N_5 + HCl$. Glashelle Prismen. F: 216°. 100 Tle. Wasser von 16,5° lösen 40 Tle. — $C_6H_{15}N_5 + 2HCl$. Zerfließliche Nadeln (aus Alkohol). F: 194°. — $2C_6H_{15}N_5 + H_2SO_4 + 1^1/_2 H_2O$. Durchsichtige Säulen. 100 Tle. Wasser von 16° lösen 26,3 Tle. wasserhaltiges Salz. Die wäßr. Lösung reagiert neutral und

wird durch Alkohol gefällt. — $C_6H_{15}N_5 + H_2SO_4 + 1^1/_2 H_2O$. Durchsichtige Tafeln. In Wasser viel leichter löslich als das neutrale Sulfat. Die wäßr. Lösung reagiert sauer und wird durch Alkohol gefällt. — $2 C_6H_{15}N_5 + H_2CrO_4$. Gelbe durchsichtige Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — Oxalat $2 C_6H_{15}N_5 + C_2H_2O_4$. Vierseitige durchsichtige Täfelchen. — $C_6H_{15}N_5 + 2 HCl + PtCl_4 + H_2O$. Gelbe vierseitige Tafeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, viel schwerer in Äther.

$Cu(C_6H_{14}N_5)_2$ (über $CaCl_2$ getrocknet). Rosenrote Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. Die Lösung reagiert alkalisch, zieht CO_2 an und treibt beim Kochen NH_3 aus NH_4Cl aus. — $Cu(C_6H_{14}N_5)_2 + 2 HCl + {}^1/_2 H_2O$. Blaßrosenrote mikroskopische Nadeln. 100 Tle. Wasser von 20° lösen 2,65 Tle. Die wäßr. Lösung ist tiefviolett gefärbt. Unlöslich in Alkohol. — $Cu(C_6H_{14}N_5)_2 + H_2SO_4$. Scheidet sich oberhalb 60° in carminroten wasserfreien Körnern ab; bei gewöhnlicher Temp. krystallisiert es mit $1 H_2O$ in rosenroten Körnern und aus verd. Lösungen bei 0° mit $3 H_2O$ in hellrosenroten Körnern. 100 Tle. Wasser lösen bei 18° 0,26 Tle. des wasserfreien Salzes. Unlöslich in Alkohol und Äther. — $Cu(C_6H_{14}N_5)_2 + 2 HNO_3$ (über H_2SO_4 getrocknet). Rosenrote Krusten. 100 Tle. Wasser von 26,5° lösen 1,37 Tle.

N-Isobutyl-thiocarbamidsäure $C_5H_{11}ONS = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot SH$. *B.* Das Isobutylaminsalz entsteht beim Einleiten von Kohlenoxysulfid in eine äther. Isobutylaminlösung (ANSCHÜTZ, *A.* **359**, 205). — Das Quecksilbersalz gibt beim Erhitzen symm. Diisobutylharnstoff, das Quecksilberchloriddoppelsalz Isocyansäureisobutylester. — $Cu(C_5H_{10}ONS)_2$. Gelbes körniges Pulver. — $Cd(C_5H_{10}ONS)_2$. Weißes Pulver. — Isobutylaminsalz $C_4H_{11}N + C_5H_{11}ONS$. Blättchen. F: 102°.

N-Isobutyl-thioharnstoff $C_5H_{12}N_2S = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus Isobutylsenföl mit Ammoniak (A. W. HOFMANN, *B.* **7**, 511). — Krystalle. F: 93,5°.

N-Methyl-N'-isobutyl-thioharnstoff $C_6H_{14}N_2S = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus Methylsenföl und Isobutylamin in Alkohol (HECHT, *B.* **25**, 813). — Blättchen. F: 77,5°. Äußerst leicht in Chloroform und Aceton, sehr leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Ligroin.

N-Äthyl-N'-isobutyl-thioharnstoff $C_7H_{16}N_2S = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylsenföl und Isobutylamin in Alkohol (H., *B.* **25**, 814). — Blättchen. F: 77,5°.

N-[d-sek.-Butyl]-N'-isobutyl-thioharnstoff $C_9H_{20}N_2S = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus d-sek.-Butylsenföl und Isobutylamin in kalter alkoholischer Lösung (URBAN, *Ar.* **242**, 60). — Gelbliche Krystallmasse. F: 51° (unscharf). $[\alpha]_D^{20}$: +19,54° (in n/8-alkoh. Lösung), +22,11° (in n/8-Chloroformlösung).

N.N'-Diisobutyl-thioharnstoff $C_9H_{20}N_2S = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von isobutyldithiocarbamidsaurem Isobutylamin mit Alkohol (DIXON, *Soc.* **63**, 319). Bei der Oxydation eines Gemisches von Isobutylamin und CS_2 in alkoh.-wäßr. Lösung mit 3%igem Wasserstoffsuperoxyd (v. BRAUN, *B.* **35**, 826). Beim Erhitzen von Diisobutylthiuramdisulfid auf 100° (v. B.). — Tafeln (aus Alkohol). F: 87—88° (D.).

N-Isobutyl-N'-carbomethoxy-thioharnstoff $C_7H_{14}O_2N_2S = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Carbomethoxythiocarbimid $CH_3\cdot O_2C\cdot N:CS$ (Bd. III, 174) mit Isobutylamin (DORAN, *Soc.* **79**, 910). — Prismen (aus Petroläther). F: 83°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

N-Isobutyl-N'-carbäthoxy-thioharnstoff $C_8H_{16}O_2N_2S = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Carbäthoxythiocarbimid mit Isobutylamin (DORAN, *Soc.* **69**, 331). — Nadeln (aus Ligroin). F: 53—54°. Sehr leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln, außer in Ligroin.

N-Isobutyl-dithiocarbamidsäure $C_5H_{11}NS_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot SH$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus je 1 Mol.-Gew. Isobutylamin, CS_2 und NaOH (DELÉPINE, *C. r.* **144**, 1126; **146**, 982; *Bl.* [4] **3**, 643). — $NaC_5H_{10}NS_2 + 4 H_2O$. Farblose viereckige Blättchen. — $Ba(C_5H_{10}NS_2)_2 + 2 H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Zn(C_5H_{10}NS_2)_2$.

N.N'-Diisobutyl-thiuramdisulfid $C_{10}H_{20}N_2S_4 = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot S-]_2$. *B.* Aus eiskalter alkoh. Lösung von Isobutylamin und Schwefelkohlenstoff mit berechneter Menge Jod (v. BRAUN, *B.* **35**, 821). — F: 51°.

N-Methyl-N-isobutyl-harnstoff $C_6H_{14}ON_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Methylisobutylammoniumchlorid und Kaliumcyanat (STOERMER, v. LEPEL, *B.* **29**, 2117). — Schuppen (aus Benzol). F: 145—146°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und siedendem Benzol, schwer in Äther und Ligroin.

N-Methyl-N-isobutyl-dithiocarbamidsäure $C_6H_{13}NS_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CS\cdot SH$. *B.* Das Methylisobutylaminsalz bildet sich bei Einw. von CS_2 auf Methylisobutylamin (STOERMER, v. LEPEL, *B.* **29**, 2117). — Methylisobutylaminsalz $C_5H_{13}N + C_6H_{13}NS_2$. Nadeln. F: 52°. Äußerst leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

N.N-Diisobutyl-carbamidsäure-methylester, N.N-Diisobutyl-urethylan $C_{10}H_{21}O_2N = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_2N\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Diisobutylamin in Äther mit Chlorameisensäuremethylester in Gegenwart von wäßr. Kalilauge bei 10° (Mc Kee, *Am.* **42**, 10). — Stark riechendes Öl. Kp_{753}: 204°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser.

N.N-Diisobutyl-carbamidsäure-äthylester, N.N-Diisobutyl-urethan $C_{11}H_{23}O_2N = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_2N\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf Diisobutylamin in Äther bei Gegenwart von Kalilauge (Mc Kee, *Am.* **42**, 12). — Öl. Kp_{757}: 203°; Kp_{13}: 100°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

N.N-Diisobutyl-harnstoff $C_9H_{20}ON_2 = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_2N\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus O-Methyl-N.N-diisobutyl-isoharnstoff (s. u.) beim Erhitzen mit Salzsäure (Mc Kee, *Am.* **42**, 5). Durch Einw. von Kaliumcyanat auf salzsaures Diisobutylamin in Wasser (Mc Kee, *Am.* **42**, 7). — Krystalle. F: 72—74°. Kp_{25}: 180°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, leichter in kaltem als in warmem Wasser. — Oxalat $2C_9H_{20}ON_2 + C_2H_2O_4$. Vierseitige Prismen (aus Wasser). F: 115° (Zers.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

N-[d-sek.-Butyl]-N'.N'-diisobutyl-harnstoff $C_{13}H_{28}ON_2 = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-[d-sek.-Butyl]-N'.N'-diisobutyl-thioharnstoff durch Entschwefeln mit Silbernitrat (Urban, *Ar.* **242**, 71). — Nadeln. F: 84°. $[\alpha]_D^{20}$: +24,18° (in $^n/_8$-alkoh. Lösung), +20,5° (in $^n/_8$-Chloroformlösung).

O-Methyl-N.N-diisobutyl-isoharnstoff $C_{10}H_{22}ON_2 = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_2N\cdot C(O\cdot CH_3):NH$. *B.* Beim Einleiten von 1 Mol.-Gew. Chlorwasserstoff in eine eisgekühlte Lösung von 1 Mol.-Gew. Diisobutylcyanamid in absol. Methylalkohol (Mc Kee, *Am.* **42**, 3). Aus Diisobutylcyanamid mit methylalkoh. Natriummethylatlösung bei 55° (Mc Kee, *Am.* **42**, 4). — Stark basisches Öl von fischartigem Geruch. Kp_{14}: 102°; Kp_{22}: 116°; Kp_{42}: 135°; Kp_{742}: 218—222° (Zers.). $D_4^{18,5}$: 0,8933. Leicht löslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Wird durch Erhitzen mit Wasser auf 100° im geschlossenen Rohr in N.N-Diisobutyl-harnstoff übergeführt. Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure N.N-Diisobutyl-harnstoff und Methylchlorid. Auch das salzsaure Salz liefert (beim Stehen oder Erhitzen) N.N-Diisobutyl-harnstoff. — $C_{10}H_{22}ON_2 + HCl$. Niederschlag. Unlöslich in Äther und Ligroin, leicht löslich in siedendem Benzol, Essigester, sehr leicht in Wasser und Alkohol. — $C_{10}H_{22}ON_2 + H_4Fe(CN)_6$. Weißer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser. Ist bei Zimmertemp. beständig, wird bei 100° unter Bildung übelriechender Dämpfe (Isonitril?) zersetzt.

Diisobutylcyanamid $C_9H_{18}N_2 = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_2N\cdot CN$. *B.* Aus N-Chlor-diisobutylamin mit Kaliumcyanid bei Gegenwart von Alkohol (Berg, *Bl.* [3] **7**, 548; *A. ch.* [7] **3**, 355). Aus Diisobutylamin und Kaliumcyanid in wäßr. Lösung mit Brom (Mc Kee, *Am.* **36**, 210). — Erstarrt im Kältegemisch krystallinisch und schmilzt bei —23° (B.). Kp_{25}: 123° (Mc Kee, *Am.* **36**, 210); Kp_{20}: 116—117° (B.). — Wird von Salzsäure bei 130° in CO_2, NH_3 und Diisobutylamin zerlegt (B.). Geht bei Einw. von methylalkoh. Natriummethylatlösung in O-Methyl-N.N-diisobutyl-isoharnstoff (s. o.) über (Mc Kee, *Am.* **42**, 3).

N-[d-sek.-Butyl]-N'.N'-diisobutyl-thioharnstoff $C_{13}H_{28}N_2S = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_2N\cdot CS\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus d-sek.-Butylsenföl und Diisobutylamin in kalter alkoh. Lösung (Urban, *Ar.* **242**, 61). — Gelbliche Krystallmasse. F: 33° (unscharf). $[\alpha]_D^{20}$: +28,16° (in $^n/_8$-alkoh. Lösung), +20,3° (in $^n/_8$-Chloroformlösung).

S-Methyl-N.N-diisobutyl-N'-acetyl-isothioharnstoff $C_{12}H_{24}ON_2S = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_2N\cdot C(S\cdot CH_3):N\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Dithiokohlensäure-S.S'-dimethylester-acetylimid (Bd. III, S. 220) und Diisobutylamin (Wheeler, Johnson, *Am.* **26**, 411). — Gelbes Öl. Kp_{22}: 175—177°.

N.N-Diisobutyl-dithiocarbamidsäure $C_9H_{19}NS_2 = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_2N\cdot CS\cdot SH$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus je 1 Mol.-Gew. Diisobutylamin, CS_2 und NaOH (Delépine, *C. r.* **144**, 1126; **146**, 982; *Bl.* [4] **3**, 643). — $NaC_9H_{18}NS_2 + 4H_2O$. Sich fettig anfühlende Krystalle. — $Cu(C_9H_{18}NS_2)_2$. Schwarze Krystalle (aus Chloroform). Verflüchtigt sich sehr leicht, wobei die Flamme prächtig grün gefärbt wird. In Lösung braungelb. — $AgC_9H_{18}NS_2$. Hellgelbes Pulver. — $Pb(C_9H_{18}NS_2)_2$. Weiße Nadeln (aus Äther). Löslich in siedendem Alkohol. — $Fe(C_9H_{18}NS_2)_3$. Schwarze rautenförmige Prismen (aus Alkohol). Die Lösung in Äther ist braunschwarz. Kryoskopisches Verhalten: D. — $Co(C_9H_{18}NS_2)_3$. Schwarze, in ein grünes Pulver zerfallende Krystalle (aus Chloroform). Im Vakuum fast ohne Zersetzung destillierbar. Kryoskopisches Verhalten: D. — $Ni(C_9H_{18}NS_2)_2$. Schwarze Krystalle (aus Äther). Verflüchtigt sich sehr leicht. Im Vakuum fast ohne Zers. destillierbar. Die äther. Lösung ist grün. Kryoskopisches Verhalten: D.

Isocyansäure-isobutylester, Isobutylisocyanat, Isobutylcarbonimid $C_5H_9ON = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot N:CO$. *B.* Durch Destillation von Isobutyljodid mit Silbercyanat, das mit der mehrfachen Menge Sand gemischt ist (Brauner, *B.* **12**, 1877). Aus dem Quecksilber-

chloriddoppelsalz der N-Isobutyl-thiocarbamidsäure (S. 169) beim Erhitzen (ANSCHÜTZ, *A.* **359**, 213). — Heftig riechende, farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit (A.). Kp_{760}: 101,5° (A.).

Isobutylisothiocyanat, Isobutylsenföl $C_5H_9NS = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot N:CS$. *B.* Durch Behandlung von Isobutylamin mit Schwefelkohlenstoff und dann mit $HgCl_2$ (A. W. HOFMANN, REIMER, *B.* **3**, 757; vgl. A. W. H., *B.* **2**, 102). — *Darst.* Man versetzt 1 Mol.-Gew. Isobutylamin in 3—4 Tln. Wasser mit 1 Mol.-Gew. CS_2, dann mit 1 Mol.-Gew. NaOH, verdünnt die Lösung mit Wasser, fügt etwas mehr als 1 Mol.-Gew. basisches Bleiacetat $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot Pb\cdot OH$ hinzu und erhitzt das gebildete Bleisalz (DELÉPINE, *C. r.* **144**, 1126; *Bl.* [4] **3**, 642). — Flüssig. Kp: 162°; D^{14}: 0,9638 (A. W. H., *B.* **7**, 511).

Dithiokohlensäure-dimethylester-isobutylimid $C_7H_{15}NS_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot N:C(S\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von 2 Mol.-Gew. Methyljodid auf das Reaktionsprodukt aus 2 Mol.-Gew. Isobutylamin und 1 Mol.-Gew. Schwefelkohlenstoff in alkoh. Lösung (DELÉPINE, *C. r.* **134**, 108; *Bl.* [3] **27**, 58). — Kp: 225°. D_4^0: 1,0262; D_4^{16}: 1,0126. — $C_7H_{15}NS_2 + HCl + HgCl_2$. F: 119°. — $2C_7H_{15}NS_2 + 2HCl + PtCl_4$. F: 132°.

Linksdrehendes Oxybernsteinsäure-bis-isobutylamid, Bis-isobutylamid der l-Äpfelsäure $C_{12}H_{24}O_3N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus l-Äpfelsäure-diäthylester und Isobutylamin beim Erhitzen (FRANKLAND, DONE, *Soc.* **89**, 1866). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 121°. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Benzol, Äther. $[\alpha]_D^{20}$: —35,63° in Pyridin (p = 5,394), —48,11° in Methylalkohol (p = 5,316), —43,51° in Eisessig (p = 5,492).

Rechtsdrehendes α.α'-Dioxy-bernsteinsäure-bis-isobutylamid, Bis-isobutylamid der d-Weinsäure $C_{12}H_{24}O_4N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus d-Weinsäure-dimethylester mit Isobutylamin in Alkohol (FRANKLAND, TWISS, *Soc.* **89**, 1857). — Platten. F: 183,5°. Ziemlich leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, sehr wenig in Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: +113,6° in Pyridin (p = 1,753), +117,6° in Methylalkohol (p = 1,007), +105,6° in Wasser (p = 0,549).

β-[Isobutylimino]-glutarsäure-diäthylester bezw. **β-[Isobutylamino]-glutaconsäure-diäthylester** $C_{13}H_{23}O_4N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot N:C(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$ bezw. $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot C(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei 3-tägigem Stehen von Acetondicarbonsäurediäthylester mit der gleichmolekularen Menge Isobutylamin (EMERY, *B.* **23**, 3763). — Öl. Kp_{17}: 181—182°. D_4^{20}: 1,02725.

Unterchlorigsäure-isobutylamid, N-Chlor-isobutylamin, Isobutylchloramin $C_4H_{10}NCl = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot NHCl$. *B.* Aus salzsaurem Isobutylamin und Natriumhypochloritlösung (BERG, *Bl.* [3] **7**, 543; *A. ch.* [7] **3**, 316). — Stechend riechendes Öl. D^0: 0,986. — Beim Einleiten von HCl in die äther. Lösung entstehen salzsaures Isobutylamin und Chlor.

Unterchlorigsäure-diisobutylamid, N-Chlor-diisobutylamin, Diisobutylchloramin $C_8H_{18}NCl = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_2NCl$. *B.* Aus salzsaurem Diisobutylamin und Natriumhypochloritlösung (BERG, *Bl.* [3] **7**, 545; *A. ch.* [7] **3**, 316). — Siedet nicht unzersetzt bei 163°; Kp_{19}: 61°; D^0: 0,891 (B., *Bl.* [3] **7**, 545; *A. ch.* [7] **3**, 325). — Chlorwasserstoff spaltet in Chlor und salzsaures Diisobutylamin (B., *Bl.* [3] **7**, 545; *A. ch.* [7] **3**, 338). Natriumäthylat erzeugt Isobutyliden-isobutylamin (B., *Bl.* [3] **7**, 547; *A. ch.* [7] **3**, 344).

N.N-Dichlor-isobutylamin, Isobutyldichloramin $C_4H_9NCl_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot NCl_2$. *B.* Aus salzsaurem Isobutylamin und überschüssiger Chlorkalklösung (BERG, *Bl.* [3] **7**, 544; *A. ch.* [7] **3**, 324). — Goldgelbes, erstickend riechendes Öl. Kp_{24}: 37°; D^0: 1,093 (BERG); D_4^{24}: 1,0895 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 214). n_α^{24}: 1,44544; n_D^{24}: 1,44843; n_γ^{24}: 1,46150 (BRÜHL). — Chlorwasserstoff spaltet in Chlor und salzsaures Isobutylamin (BERG).

Schwefligsäure-mono-isobutylamid, Isobutylamin-N-sulfinsäure, N-Isobutylthionamidsäure $C_4H_{11}O_2NS = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot SO_2H$. *B.* Aus Isobutylamin und SO_2 in Äther (MICHAELIS, STORBECK, *A.* **274**, 193). — Pulver. Geht beim Stehen an der Luft in isobutylthionamidsaures Isobutylamin über. — Isobutylaminsalz. $C_4H_{11}N + C_4H_{11}O_2NS$. Pulver. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Schwefligsäure-isobutylimid, Thionylisobutylamin $C_4H_9ONS = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot N:SO$. *B.* Aus Isobutylamin mit $SOCl_2$ in Äther (MICHAELIS, STORBECK, *A.* **274**, 191). — Öl. Kp: 116°.

Salpetrigsäure-methylisobutylamid, N-Nitroso-methylisobutylamin, Methylisobutylnitrosamin $C_5H_{12}ON_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot N(NO)\cdot CH_3$. *B.* Aus salzsaurem Methylisobutylamin in wäßr. Lösung mit Natriumnitritlösung unter Zusatz von etwas Schwefelsäure (STOERMER, V. LEPEL, *B.* **29**, 2118). — Intensiv gelbe Flüssigkeit. Kp: 186—188°. — Die Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure liefert Methylisobutylamin; einmal entstand bei Vermeidung jeder Erwärmung etwas N-Methyl-N-isobutyl-hydrazin.

N-Nitroso-äthylisobutylamin, Äthylisobutylnitrosamin $C_6H_{14}ON_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot N(NO)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylisobutylamin durch Nitrosierung (MARCKWALD, v. DROSTE-HUELSHOFF, *B.* **32**, 562). — Kp: 193°.

N-Nitroso-diisobutylamin, Diisobutylnitrosamin $C_8H_{18}ON_2 = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_2N\cdot NO$. *B.* Durch Einw. von Kaliumnitrit auf salzsaure Diisobutylaminlösung (LADENBURG, *B.* **12**, 949). Aus Diisobutylamin und NOCl unter Kühlung (SSOLONINA, Ж. **30**, 449; *C.* **1898** II, 888). Aus Isobutylamin und NOCl in m-Xylollösung bei —15° bis —20°, neben anderen Produkten (S., Ж. **30**, 431; *C.* **1898** II, 888). — Unangenehm riechendes Öl. Erstarrt in einer Kältemischung, schmilzt schon unter 0° (L.). Siedet nicht unzersetzt bei 213—216° (L.); Kp_{35-38}: 122—123° (S., Ж. **30**, 450; *C.* **1898** II, 888). $D_4^{21,2}$: 0,8915 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 218). $n_\alpha^{21,2}$: 1,44094; $n_D^{21,2}$: 1,44387; $n_\gamma^{21,2}$: 1,45810 (B.). — Gibt mit HCl bei 110° Diisobutylamin (L.).

Salpetersäure-isobutylamid, N-Nitro-isobutylamin $C_4H_{10}O_2N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot NO_2$ s. **Isobutylnitramin,** Syst. No. 395.

N-Nitro-methylisobutylamin, Methylisobutylnitramin $C_5H_{12}O_2N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot N(NO_2)\cdot CH_3$. Über eine Verbindung, die vielleicht diese Konstitution hat, vgl. bei Isobutylnitramin, Syst. No. 395.

N-Nitro-N-isobutyl-carbamidsäure-methylester $C_6H_{12}O_4N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot N(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Nitrieren von Isobutylcarbamidsäuremethylester (VAN ERP, *R.* **14**, 24). — Erstarrt in der Kälte und schmilzt bei +2° (VAN E.). D^{15}: 1,144 (VAN E.); $D_4^{21,9}$: 1,1346 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 390). $n_\alpha^{21,9}$: 1,44315; $n_D^{21,9}$: 1,44614; $n_\gamma^{21,9}$: 1,45996 (B.).

N-Nitro-N-isobutyl-carbamidsäure-äthylester $C_7H_{14}O_4N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot N(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Nitrieren von Isobutylcarbamidsäureäthylester (VAN ERP, *R.* **14**, 25). — Erstarrt nicht bei —75° (VAN E.). D^{15}: 1,101 (VAN E.); $D_4^{20,5}$: 1,0941 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 390). $n_\alpha^{20,5}$: 1,44043; $n_D^{20,5}$: 1,44331; $n_\gamma^{20,5}$: 1,45683 (B.).

Phosphorigsäure-dichlorid-isobutylamid, „Isobutylamin-N-chlorphosphin" $C_4H_{10}NCl_2P = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot PCl_2$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Isobutylamin und 1 Mol.-Gew. PCl_3 in Petroläther (MICHAELIS, *A.* **326**, 149). — Kp_{10}: 101°. D^{15}: 1,213.

Phosphorigsäure-tris-isobutylamid, „tertiäres Isobutylamin-N-phosphin" $C_{12}H_{30}N_3P = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot NH]_3P$. *B.* Bei Einw. von 6 Mol.-Gew. Isobutylamin in Petroläther auf 1 Mol.-Gew. PCl_3 (M., *A.* **326**, 151). — Dicke, nicht ohne Zersetzung destillierbare Flüssigkeit.

Phosphorigsäure-dichlorid-diisobutylamid, „Diisobutylamin-N-chlorphosphin" $C_8H_{18}NCl_2P = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_2N\cdot PCl_2$. *B.* Aus 30 g Diisobutylamin und 21 g PCl_3 (MICHAELIS, LUXEMBOURG, *B.* **29**, 711; M., *A.* **326**, 156). — F: 37—38°. Kp_{10}: 116—117°.

Phosphorigsäure-tris-diisobutylamid, „Diisobutylamin-N-phosphin" $C_{24}H_{54}N_3P = \{[(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_2N\}_3P$. *B.* Aus 6 Mol.-Gew. Diisobutylamin mit 1 Mol.-Gew. PCl_3 (M., *A.* **326**, 169). Aus Phosphorigsäuredichlorid-diisobutylamid mit 4 Mol.-Gew. Diisobutylamin (M.). — Ölige hellgelbe Flüssigkeit. Kp_{18}: 190—200°.

Jodmethylat $C_{25}H_{57}N_3IP = \{[(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_2N\}_3P(CH_3)I$ (?). *B.* Aus Phosphorigsäure-tris-diisobutylamid und CH_3I in Äther (M., *A.* **326**, 170). — Weiße Nadeln. F: 138°.

Phosphorsäure-dichlorid-isobutylamid, „Isobutylamin-N-oxychlorphosphin" $C_4H_{10}ONCl_2P = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot POCl_2$. *B.* Aus Isobutylammoniumchlorid bei mehrstündigem Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. $POCl_3$ unter Rückfluß (M., *A.* **326**, 172). — Kp_{14}: 141°.

Phosphorsäure-chlorid-bis-isobutylamid, „sekundäres Isobutylamin-N-oxychlorphosphin" $C_8H_{20}ON_2ClP = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot NH]_2POCl$. *B.* Aus $3^1/_2$ Mol.-Gew. Isobutylamin und 1 Mol.-Gew. $POCl_3$ in wasserfreiem Äther (M., *A.* **326**, 175). — Weiße Nadeln. F: 86°.

Phosphorsäure-tris-isobutylamid, „Isobutylamin-N-phosphinoxyd" $C_{12}H_{30}ON_3P = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot NH]_3PO$. *B.* Bei Einw. von 4,3 g $POCl_3$ in 40 g trocknem Äther auf 19 g Isobutylamin in 30 g Äther (M., *A.* **326**, 177). — Krystallinische Masse von wachsartiger Konsistenz. F: 46—47°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

Thiophosphorsäure-O.O-diäthylester-isobutylamid $C_8H_{20}O_2NSP = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot PS(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Thiophosphorsäure-dichlorid-isobutylamid und alkoh. Natriumäthylatlösung (M., *A.* **326**, 204). — Farbloses Öl. Kp_{12}: 104°.

Thiophosphorsäure-dichlorid-isobutylamid, „Isobutylamin-N-sulfochlorphosphin" $C_4H_{10}NCl_2SP = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot PSCl_2$. *B.* Aus 10 g Isobutylamin und 14,5 g $PSCl_3$ in sehr verd. äther. Lösung (M., *A.* **326**, 204). Beim Erhitzen von 11 g salzsaurem Isobutylamin und 34 g $PSCl_3$ (M.). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 251°; Kp_{15}: 123°; Kp_9: 116°.

Thiophosphorsäure-äthylamid-bis-isobutylamid $C_{10}H_{26}N_3SP$ = $[(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot NH]_2PS\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Bei Einw. von 8,8 g Isobutylamin (4 Mol.-Gew.) auf 5,3 g Thiophosphorsäure-dichlorid-äthylamid (1 Mol.-Gew.) in Äther (MICHAELIS, *A.* **326**, 208). — Blätter (aus Ligroin). F: 48,5°.

Thiophosphorsäure-tris-isobutylamid, „tertiäres Isobutylamin-N-phosphinsulfid" $C_{12}H_{30}N_3SP$ = $[(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot NH]_3PS$. *B.* Aus 4,8 g $PSCl_3$ und 10 g Isobutylamin in Äther (M., *A.* **326**, 208). — Weiße Krystalle. F: 78,5°.

Metaphosphorsäure-diisobutylamid, „Phosphinodiisobutylamin" $C_8H_{18}O_2NP$ = $[(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_2N\cdot PO_2$ (trimolekular?). *B.* Aus Phosphorsäure-äthylester-chlorid-diisobutylamid durch Destillation im Vakuum (M., *A.* **326**, 193). — F: 79°. Kp_{15}: 255°. Leicht löslich in Äther und Benzol.

Phosphorsäure-diäthylester-diisobutylamid $C_{12}H_{28}O_3NP$ = $[(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_2N\cdot PO(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Phosphorsäure-dichlorid-diisobutylamid mit alkoh. Natriumäthylatlösung (M., *A.* **326**, 180, 186). — Farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit. D^{14}: 0,9663.

Phosphorsäure-äthylester-chlorid-diisobutylamid, „Diisobutylamin-N-äthoxyloxychlorphosphin" $C_{10}H_{23}O_2NClP$ = $[(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_2N\cdot PO(Cl)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phosphorsäure-äthylester-dichlorid mit 2 Mol.-Gew. Diisobutylamin in trocknem Äther (M., *A.* **326**, 189, 193). — Farblose, eigentümlich riechende Flüssigkeit. Zerfällt bei der Destillation im Vakuum in Metaphosphorsäurediisobutylamid und Äthylchlorid.

Phosphorsäure-dichlorid-diisobutylamid, „Diisobutylamin-N-oxychlorphosphin" $C_8H_{18}ONCl_2P$ = $[(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_2N\cdot POCl_2$. *B.* Aus 50 g Diisobutylamin und 35 g $POCl_3$ in äther. Lösung (MICHAELIS, LUXEMBOURG, *B.* **29**, 712; M., *A.* **326**, 185). — Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol) von campherartigem Geruch. F: 54°. Im Vakuum unzersetzt destillierbar.

Orthophosphorsäure-tetrachlorid-diisobutylamid $C_8H_{18}NCl_4P$ = $[(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_2N\cdot PCl_4$. — Verbindung $C_8H_{18}NCl_4P + PCl_5$. *B.* Aus salzsaurem Diisobutylamin in Chloroformlösung mit PCl_5 (M., *A.* **326**, 160). — Zersetzt sich bei 168—170°.

Phosphorsäure-dibromid-diisobutylamid, „Diisobutylamin-N-oxybromphosphin" $C_8H_{18}ONBr_2P$ = $[(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_2N\cdot POBr_2$. *B.* Aus Diisobutylamin mit $POBr_3$ in Äther (M., *A.* **326**, 193). — Farblose Nadeln von stark campherartigem Geruch (aus Äther). F: 68°.

Thiophosphorsäure-dichlorid-diisobutylamid, „Diisobutylamin-N-sulfochlorphosphin" $C_8H_{18}NCl_2SP$ = $[(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_2N\cdot PSCl_2$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Diisobutylamin mit 1 Mol.-Gew. $PSCl_3$ bei 120° (MICHAELIS, LUXEMBOURG, *B.* **29**, 713; M., *A.* **326**, 209). — Blättchen (aus Eisessig). F: 36°. Kp_{10}: 150°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Thiophosphorsäure-dibromid-diisobutylamid, „Diisobutylamin-N-sulfobromphosphin" $C_8H_{18}NBr_2SP$ = $[(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_2N\cdot PSBr_2$. *B.* Aus Diisobutylamin und $PSBr_3$ in Äther (M., *A.* **326**, 215). — Weiße Blättchen (aus Äther); Säulen (aus Alkohol). F: 66°.

Arsenigsäure-dichlorid-diisobutylamid, „Diisobutylamin-N-chlorarsin" $C_8H_{18}NCl_2As$ = $[(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_2N\cdot AsCl_2$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Diisobutylamin und 1 Mol.-Gew. $AsCl_3$ (MICHAELIS, LUXEMBOURG, *B.* **29**, 714). — Krystalle. Kp_{15}: 125°.

Orthokieselsäure-trichlorid-diisobutylamid, „Diisobutylamin-N-chlorsilicin" $C_8H_{18}NCl_3Si$ = $[(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_2N\cdot SiCl_3$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Diisobutylamin und 1 Mol.-Gew. $SiCl_4$ (M., L., *B.* **29**, 714). — Flüssig. Kp_{30}: 120—124°.

Borsäure-dichlorid-diisobutylamid, „Diisobutylamin-N-chlorborin" $C_8H_{18}NCl_2B$ = $[(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_2N\cdot BCl_2$. *B.* Aus Diisobutylamin und BCl_3 (M., L., *B.* **29**, 715). — Flüssig. Kp_{17}: 92—95°.

Trimethyl-[α.β-dibrom-isobutyl]-ammoniumhydroxyd $C_7H_{17}ONBr_2$ = $(CH_3)_2CBr\cdot CHBr\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ s. S. 56.

4. ***2-Amino-2-methyl-propan, β-Amino-β-methyl-propan, Trimethylcarbinamin, tert. Butylamin*** $C_4H_{11}N$ = $(CH_3)_3C\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von Isobutyljodid mit Silbercyanat und Destillation des Reaktionsproduktes mit Ätzkali (LINNEMANN, *A.* **162**, 19; vgl. BRAUNER, *B.* **12**, 1875, 1877), neben Isobutylamin (LI., BRAUNER, *A.* **192**, 65; vgl. A. W. HOFMANN, *B.* **7**, 513). Als Nebenprodukt bei der Darstellung von Trimethylessigsäure durch Erhitzen von tert. Butyljodid mit $Hg(CN)_2$ und Schütteln des Reaktions-

produktes mit Salzsäure (BUTLEROW, *A.* **165**, 322; vgl. RUDNEW, Ж. **11**, 163). Aus dem Amid der Trimethylessigsäure mit Brom und Kalilauge (VAN ERP, *R.* **14**, 16).

Flüssig. Kp_{760}: 45,2° (korr.) (RUDNEW, Ж. **11**, 166); $Kp_{754,5}$: 43,8° (VAN ERP, *R.* **14**, 17); Kp: 46,4 (korr.) (LINNEMANN, BRAUNER, *A.* **192**, 72). D^0: 0,7137; D^8: 0,7054; D^{15}: 0,6931 (R., Ж. **11**, 167); D^0: 0,7155; D^{15}: 0,7004 (LI., BRAU.); D^{15}: 0,698 (VAN E.), 0,6931 (MENSCHUTKIN, Ж. **29**, 455; *C.* **1898** I, 702); D_4^{18}: 0,6978 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 388). n_α^{18}: 1,37740; n_D^{18}: 1,37940; n_γ^{18}: 1,38868 (BRÜHL). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 715 Cal., bei konstantem Druck: 716,3 Cal. (LEMOULT, *C. r.* **143**, 747; *A. ch.* [8] **10**, 406). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,4 \times 10^{-4}$ (BREDIG, *Ph. Ch.* **13**, 296). — Tert. Butylamin gibt bei der Oxydation mit Sulfomonopersäure tert. Butylhydroxylamin, tert. Nitrosobutan und tert. Nitrobutan (BAMBERGER, SELIGMANN, *B.* **36**, 685). Geschwindigkeit der Oxydation mit $KMnO_4$ in saurer Lösung: VORLÄNDER, BLAU, WALLIS, *A.* **345**, 268; vgl. V., *A.* **345**, 258. Tert. Butylamin liefert bei der Zers. seines Nitrits Trimethylcarbinol (LINNEMANN, *A.* **162**, 22). Gibt bei Einw. von tert. Butyljodid oder tert. Amyljodid das Salz $2C_4H_{11}N + HI$ (s. u.) (R., *J. pr.* [2] **46**, 306, 315; vgl. R., Ж. **11**, 174).

$C_4H_{11}N + HCl$. Tafeln (aus absol. Alkohol) (RUDNEW, Ж. **11**, 167). F: 270—280° (LINNEMANN, BRAUNER, *A.* **192**, 73). 1 Tl. löst sich bei 15° in 1,7 Tln. Wasser (LI., *A.* **162**, 21). Leicht löslich in Alkohol (R., Ж. **11**, 167). — $2C_4H_{11}N + HI$. *B.* siehe oben. Prismatische Krystalle. Wird durch Wasser zersetzt (RUDNEW, *J. pr.* [2] **46**, 305). — $C_4H_{11}N + HI$. Äußerst löslich in Alkohol (R., Ж. **11**, 168). — Neutrales Sulfat. Geht beim Verdunsten der Lösung z. T. in saures Sulfat über (R., Ж. **11**, 169). — $C_4H_{11}N + HNO_3$. Sehr lösliche Prismen (R., Ж. **11**, 168). — $2C_4H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Monoklin-prismatisch (RIES; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 1, 501). D: 1,903 (RIES). Leicht löslich in kochendem Alkohol, noch leichter in Wasser (LI., BRAU.; R. Ж. **11**, 167).

Methyl-tert.-butylamin $C_5H_{13}N = (CH_3)_3C\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Durch direkte Hydrierung von tert. Butylcarbylamin in Gegenwart von Nickel bei 170—180°, neben etwas [tert.-Butylcarbin]-amin $(CH_3)_3C\cdot CH_2\cdot NH_2$ und anderen Produkten (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **144**, 957; *Bl.* [4] 1, 614; *A. ch.* [8] **16**, 96). — Bewegliche Flüssigkeit von durchdringendem, nicht unangenehmem Laubgeruch. Kp: 54—56°. Bildet in Berührung mit feuchtem CO_2 ein festes, allmählich gelb werdendes Carbonat. — Hydrochlorid. Weiß, zerfließlich. — Oxalat. Schmilzt unter Zers. gegen 166°. Schwer löslich.

Tert. Butylisocyanid, tert. Butylcarbylamin $C_5H_9N = (CH_3)_3C\cdot N:C<$. *B.* Man läßt 7,6 g tert. Butyljodid, mit 15 ccm absol. Alkohol verd., mit 11 g trocknem AgCN 48 Stdn. stehen und digeriert die in Äther unlösliche Salzmasse mit wäßr. Cyankaliumlösung (NEF, *A.* **309**, 154). — Leichtes Öl. $Kp_{37,5}$: 91° (NEF). — Liefert bei der direkten Hydrierung in Gegenwart von Nickel bei 170—180° als Hauptprodukt Methyl-tert.-butylamin $(CH_3)_3C\cdot NH\cdot CH_3$ und daneben etwas [tert.-Butylcarbin]-amin $(CH_3)_3C\cdot CH_2\cdot NH_2$ und andere Produkte (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **144**, 956; *Bl.* [4] **1**, 614; *A. ch.* [8] **16**, 96).

Essigsäure-tert.-butylamid, N-[tert.-Butyl]-acetamid, Acetyl-tert.-butylamin $C_6H_{13}ON = (CH_3)_3C\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3 g Pinakolinoxim und 4,8 g PCl_5 in absol. Äther (SCHOLL, *A.* **338**, 16). — Nadeln. F: 98°. Sublimiert unterhalb des Schmelzpunkts. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Kp: 194° (korr.). Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — $C_6H_{13}ON + HCl$. Sehr hygroskopisch.

Kohlensäure-methylester-tert.-butylamid, N-[tert.-Butyl]-carbamidsäure-methylester, N-[tert.-Butyl]-urethylan $C_6H_{13}O_2N = (CH_3)_3C\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus tert. Butylamin, Chlorameisensäuremethylester und Kalilauge unter Eiskühlung (vgl. VAN ERP, *R.* **14**, 17). — Erstarrt in der Kälte und schmilzt bei —27,75° bis —26,75°; Kp_{17}: 63,3°; D^{15}: 0,966 (VAN E., *R.* **14**, 20).

Kohlensäure-äthylester-tert.-butylamid, N-[tert.-Butyl]-carbamidsäure-äthylester, N-[tert.-Butyl]-urethan $C_7H_{15}O_2N = (CH_3)_3C\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chlorameisensäureäthylester, tert. Butylamin und Kalilauge unter Eiskühlung (vgl. VAN ERP, *R.* **14**, 17). — Erstarrt in der Kälte und schmilzt bei 20,5—22°; Kp_{16}: 72°; D^{15}: 0,943 (VAN E., *R.* **14**, 20).

N-[tert.-Butyl]-harnstoff $C_5H_{12}ON_2 = (CH_3)_3C\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von tert. Butylbromid mit Harnstoff und Bleiweiß auf 80—110° (SCHNEEGANS, *Ar.* **231**, 677). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 172° (Zers.). Löslich in 46,3 Tln. Wasser bei 20°; leicht löslich in Alkohol.

N-Isobutyl-N'-[tert.-butyl]-harnstoff $C_9H_{20}ON_2 = (CH_3)_3C\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus tert. Butylcarbonimid und Isobutylamin (BRAUNER, *B.* **12**, 1875). — F: 163°.

N.N'-Di-[tert.-butyl]-harnstoff $C_9H_{20}ON_2 = (CH_3)_3C\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus tert. Butylcarbonimid mit Wasser (BRAUNER, *B.* **12**, 1875). Aus tert. Butylcarbonimid

mit tert. Butylamin (B.). Aus Trimethylessigsäureamid mit Brom und Kalilauge, neben tert. Butylamin (VAN ERP, *R.* **14**, 16). — Krystallinisches Pulver (aus Alkohol) (VAN E.). F: 242° (B.). Sublimiert bei 250°, ohne zu schmelzen (VAN E.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther (VAN E.).

N-[tert.-Butyl]-thioharnstoff $C_5H_{12}N_2S = (CH_3)_3C\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus tert. Butylsenföl und wäßr. Ammoniak (RUDNEW, Ж. **11**, 179). — Prismatische Krystalle. F: 165°.

N-[d-sek.-Butyl]-N'-[tert.-butyl]-thioharnstoff $C_9H_{20}N_2S = (CH_3)_3C\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus d-sek.-Butylsenföl und tert. Butylamin in alkoh. Lösung in der Kälte (URBAN, *Ar.* **242**, 60). — Krystalle. F: 132°. $[\alpha]_D^{20}$: +15,4° (in n/8-alkoh. Lösung), +18,9° (in n/8-Chloroformlösung).

N.N'-Di-[tert.-butyl]-thioharnstoff $C_9H_{20}N_2S = (CH_3)_3C\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus tert. Butylamin und tert. Butylsenföl (RUDNEW, Ж. **11**, 180). Aus tert.-butyl-dithiocarbamidsaurem tert. Butylamin beim Kochen mit Alkohol oder direkt aus tert. Butylamin und CS_2 in der Wärme (R.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 162°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther.

N-[tert.-Butyl]-dithiocarbamidsäure $C_5H_{11}NS_2 = (CH_3)_3C\cdot NH\cdot CS\cdot SH$. *B.* Das tert.-Butylamin-Salz entsteht beim Eingießen von CS_2 in eine auf 0° abgekühlte äther. Lösung von tert. Butylamin (RUDNEW, Ж. **11**, 170). — tert.-Butylamin-Salz $C_4H_{11}N + C_5H_{11}NS_2$. Blättchen. Ist sehr unbeständig und entwickelt leicht tert. Butylamin. Geht beim Kochen mit Alkohol in N.N'-Di-tert.-butyl-thioharnstoff über.

Isocyansäure-tert.-butylester, tert. Butylisocyanat, tert. Butylcarbonimid $C_5H_9ON = (CH_3)_3C\cdot N{:}CO$. *B.* Aus Isobutyljodid und trocknem Silbercyanat, neben wenig Isobutylcarbonimid, Isobutylen, ferner Cyansäure, Cyanursäure und polymerem Butylcarbonimid (?) (BRAUNER, *B.* **12**, 1874). — Aromatisch, hinterher stechend riechende Flüssigkeit. Erstarrt nicht bei —25°. Kp: 85,5° (korr.). D°: 0,8676. — Wird von Triäthylphosphin nicht polymerisiert. Liefert bei längerem Erhitzen auf 180° nur Isobutylen und Cyanursäure. Mit Salzsäure entsteht tert. Butylamin.

Tert. Butylisothiocyanat, tert. Butylsenföl $C_5H_9NS = (CH_3)_3C\cdot N{:}CS$. *B.* Aus tert.-butyl-dithiocarbamidsaurem tert. Butylamin mit Quecksilberchlorid (RUDNEW, Ж. **11**, 179). — Riecht angenehm aromatisch. Erstarrt in der Kälte und schmilzt dann bei +10,5°. $Kp_{770,3}$: 140°. D^{10}: 0,9187; D^{34}: 0,9003.

1-Chlor-2-amino-2-methyl-propan, α-Chlor-β-amino-β-methyl-propan, [Chlor-tert.-butyl]-amin $C_4H_{10}NCl = CH_2Cl\cdot C(CH_3)_2\cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von 1-Chlor-2-nitro-2-methyl-propan (Bd. I, S. 130) mit Zinn und Salzsäure (KONOWALOW, Ж. **38**, 609; *C.* **1906** II, 1552). — Kp: 120—130°. D_0^{18}: 0,9464. n_D^{18}: 1,4270.

5. ***Petinin*** $C_4H_{11}N$ (vielleicht ein Butylamin). *B.* Bei der trocknen Destillation der Knochen (ANDERSON, *A.* **70**, 32; **80**, 53). — Kp: ca. 79° (A., *A.* **70**, 36).

6. ***Verbindung*** $C_4H_{11}N$ (vielleicht ein Butylamin). *B.* Neben einer Verbindung $C_5H_{13}N$ bei der Destillation von Flanell mit Kali. Als Chloroplatinat isoliert (WILLIAMS, *A.* **109**, 127).

7. ***Verbindung*** $C_4H_{11}N$ s. bei Spilanthol, Syst. No. 4869.

5. Amine $C_5H_{13}N$.

1. ***1-Amino-pentan, α-Amino-pentan, prim. Normalamylamin, n-Amylamin*** $C_5H_{13}N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Man trägt 1 Mol.-Gew. n-Capronsäureamid und 1 Mol.-Gew. Brom in überschüss., auf 60° erwärmte, 10%ige Kalilauge ein und destilliert (A. W. HOFMANN, *B.* **15**, 770). Neben n-Amylalkohol aus n-Valeriansäureamid durch Reduktion mit Natrium in Äthyl- oder sek.-n-Octylalkohol (SCHEUBLE, LOEBL, *M.* **25**, 1090, 1096). — Kp: 103° (A. W. H.), 104° (MENSCHUTKIN, Ж. **29**, 455; *C.* **1898** I, 702). D^{19}: 0,7662 (M.). — Geschwindigkeit der Oxydation mit $KMnO_4$ in saurer Lösung: VORLÄNDER, BLAU, WALLIS, *A.* **345**, 268; vgl. V., *A.* **345**, 258. — $2C_5H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$ (A. W. H.).

Ein Amylamin, wahrscheinlich n-Amylamin, entsteht neben anderen Produkten bei Einw. von konz. Schwefelsäure auf Azoxybenzol, besonders reichlich dann, wenn die Temp. hoch ist (LACHMAN, *Am. Soc.* **24**, 1185). — Kp: ca. 100°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_5H_{13}N + HCl$. Weiße Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol. — Chloroplatinat. Gelbes krystallinisches Pulver. Schwer löslich in Wasser; zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser unterhalb 100°.

N-n-Amyl-N′-n-capronyl-harnstoff $C_{12}H_{24}O_2N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Kalilauge auf ein Gemisch von 2 Mol.-Gew. n-Capronamid mit 1 Mol.-Gew. Brom (A. W. HOFMANN, *B.* **15**, 758). — Blättchen. F: 97°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther.

n-Amylisothiocyanat, n-Amylsenföl $C_6H_{11}NS = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N:CS$. Kp: 193,4° (korr.) (KALCKHOFF, Privatmitteilung).

Schwefligsäure-mono-n-amylamid, n-Amylamin-N-sulfinsäure, N-n-Amyl-thionamidsäure $C_5H_{13}O_2NS = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot SO_2H$. *B.* Aus n-Amylamin mit SO_2 in Äther (MICHAELIS, STORBECK, *A.* **274**, 192). — Krystallpulver. — Geht beim Stehen an der Luft in n-amylthionamidsaures n-Amylamin über.

Schwefligsäure-n-amylimid, Thionyl-n-amylamin $C_5H_{11}ONS = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N:SO$. *B.* Aus n-Amylamin mit $SOCl_2$ in Äther (MICHAELIS, STORBECK, *A.* **274**, 191). — Öl. Kp_{65}: 90°; Kp_{60}: 87°; Kp_{50}: 85°; Kp_{45}: 80°. Wird von Wasser zersetzt.

Phosphorigsäure-dichlorid-n-amylamid, „n-Amylamin-N-chlorphosphin" $C_5H_{12}NCl_2P = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot PCl_2$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. n-Amylamin mit 1 Mol.-Gew. PCl_3 in Petroläther (MICHAELIS, *A.* **326**, 150). — Kp_8: 101°.

Phosphorigsäure-dichlorid-di-n-amyl-amid, „Di-n-amyl-amin-N-chlorphosphin" $C_{10}H_{22}NCl_2P = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N\cdot PCl_2$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. n-Diamylamin mit 1 Mol.-Gew. PCl_3 (M., *A.* **326**, 157). — Flüssig. Kp_8: 140°.

Phosphorsäure-dichlorid-n-amylamid, „n-Amylamin-N-oxychlorphosphin" $C_5H_{12}ONCl_2P = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot POCl_2$. *B.* Aus n-Amylammoniumchlorid bei mehrstündigem Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. $POCl_3$ am Rückflußkühler (M., *A.* **326**, 172). — Kp_{17}: 159°. Ziemlich beständig gegen kaltes Wasser.

Thiophosphorsäure-dichlorid-n-amylamid, „n-Amylamin-N-sulfochlorphosphin" $C_5H_{12}NCl_2SP = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot PSCl_2$. *B.* Aus 12,5 g n-Amylammoniumchlorid und 34 g $PSCl_3$ (M., *A.* **326**, 205). — Schwach gelbgefärbte, aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp_{16}: 140°.

Thiophosphorsäure-tris-n-amylamid, „tertiäres n-Amylamin-N-phosphinsulfid" $C_{15}H_{36}N_3SP = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH)_3PS$. *B.* Aus 6 Mol.-Gew. n-Amylamin mit 1 Mol.-Gew. $PSCl_3$ in Äther (M., *A.* **326**, 206). — Dicke ölige Flüssigkeit.

Phosphorsäure-dichlorid-di-n-amyl-amid, „Di-n-amyl-amin-N-oxychlorphosphin" $C_{10}H_{22}ONCl_2P = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N\cdot POCl_2$. *B.* Aus 2 Mol-Gew. Di-n-amylamin mit 1 Mol.-Gew. $POCl_3$ in wasserfreiem Äther (M., *A.* **326**, 179, 186). — Schwach gelbgefärbte, aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp_{12}: 150°. D^{13}: 1,0804. n: 1,4648.

Thiophosphorsäure-O.O-dimethylester-di-n-amyl-amid $C_{12}H_{28}O_2NSP = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N\cdot PS(O\cdot CH_3)_2$. Schwach gelb gefärbtes Öl. Kp_{13}: 118—121°. D^{15}: 1,0024 (M., *A.* **326**, 213).

Thiophosphorsäure-dichlorid-di-n-amyl-amid, „Di-n-amyl-amin-N-sulfochlorphosphin" $C_{10}H_{22}NCl_2SP = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N\cdot PSCl_2$. *B.* Aus 2 Mol. Di-n-amylamin und 1 Mol.-Gew. $PSCl_3$ bei 2-stdg. Erhitzen auf 120° (M., *A.* **326**, 209, 213). — Aromatisch riechendes Öl. Kp_{13}: 160—163°. D^{15}: 1,0288.

4-Chlor-1-dimethylamino-pentan, Dimethyl-[δ-chlor-n-amyl]-amin, („Hydrochlordimethylpiperidin") $C_7H_{16}NCl = CH_3\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht durch Einleiten von HCl in 5-Dimethyl-amino-penten-(1) $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$ (S. 222), zuletzt bei 130—160° (MERLING, *A.* **264**, 316). — Öl. Wandelt sich bei 150° in 1.2-Dimethyl-pyrrolidin-chlormethylat um. — $C_7H_{16}NCl + HCl + AuCl_3$. Gelber krystallinischer Niederschlag.

5-Chlor-1-amino-pentan, ε-Chlor-α-amino-pentan, ε-Chlor-n-amylamin $C_5H_{12}NCl = CH_2Cl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von 6 g salzsaurem ε-Phenoxy-n-amylamin $C_6H_5\cdot O\cdot [CH_2]_5\cdot NH_2 + HCl$ mit 20 ccm Salzsäure (spez. Gew. = 1,19) auf 180° (GABRIEL, *B.* **25**, 421). Aus Benzoesäure-[ε-chlor-n-amyl]-amid und konz. Salzsäure bei ca. 170° (v. BRAUN, *B.* **37**, 2918; MERCK, D. R. P. 164365; *C.* **1905** II, 1563). — Liefert beim Erwärmen mit Wasser salzsaures Piperidin (G.). — $C_5H_{12}NCl + HCl$. Schuppen. F: 152°. Leicht löslich in Wasser (G.). — $C_5H_{12}NCl + HCl + AuCl_3$. Citronengelbe Blätter. F: 95—97°. Mäßig löslich in kaltem Wasser (G.). — $2C_5H_{12}NCl + 2HCl + PtCl_4$. Gelblicher Niederschlag (G.). F: 210° (unscharf) (v. B.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

5-Brom-1-amino-pentan, ε-Brom-α-amino-pentan, ε-Brom-n-amylamin $C_5H_{12}NBr = CH_2Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Bei 5-stdg. Erhitzen von 4 g bromwasserstoffsaurem

ε-p-Kresoxy-n-amylamin mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 150° (BLANK, *B.* **25**, 3047). Durch 4-stdg. Erhitzen von Benzoesäure-[ε-phenoxy-n-amyl]-amid mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 150° (v. BRAUN, STEINDORFF, *B.* **38**, 172). — Öl. Geht beim Erwärmen mit Alkali in Piperidin über (v. B., ST.). — $2\,C_5H_{12}NBr + 2\,HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Krystalle. F: 205° (Zers.) (v. B., ST.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

[γ-Brom-propyl]-[ε-brom-n-amyl]-amin $C_8H_{17}NBr_2 = CH_2Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Br$. *B.* Das Hydrobromid bildet sich aus (rohem) [γ-Phenoxy-propyl]-[ε-brom-n-amyl]-cyanamid mit Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr oberhalb 110° neben bromwasserstoffsaurem Piperidin (v. BRAUN, *B.* **42**, 2043). — $C_8H_{17}NBr_2 + HBr$.

Äthyl-[ε-brom-n-amyl]-cyanamid $C_8H_{15}N_2Br = CH_2Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CN)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-Äthyl-piperidin und Bromcyan, neben 1-Cyan-piperidin und Äthylbromid (v. BRAUN, *B.* **42**, 2053). — Gibt mit Natriummalonester in Alkohol bei nachfolgendem 5-stdg. Erhitzen des Reaktionsprod. mit rauchender Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure auf 180° [ζ-Äthylamino]-önanthsäure. Gibt mit Piperidin die Verbindung $C_5H_{10}{>}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CN)\cdot C_2H_5$.

Propyl-[ε-brom-n-amyl]-cyanamid $C_9H_{17}N_2Br = CH_2Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CN)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Propyl-piperidin und Bromcyan, neben 1-Cyan-piperidin (v. BRAUN, *B.* **42**, 2048). — Gibt mit Piperidin die Verbindung $C_5H_{10}{>}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CN)\cdot C_3H_7$.

[γ-Brom-propyl]-[ε-brom-n-amyl]-cyanamid $C_9H_{16}N_2Br_2 = CH_2Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CN)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Br$. *B.* Aus (rohem) [$\gamma$-Phenoxy-propyl]-[$\varepsilon$-brom-n-amyl]-cyanamid mit der 5-fachen Menge Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr bei 105—107° (v. BRAUN, *B.* **42**, 2042). Durch Erhitzen von [γ-Phenoxy-propyl]-[ε-phenoxy-n-amyl]-cyanamid mit Bromwasserstoffsäure (v. B., *B.* **42**, 2044). — Fast farbloses Öl. Nicht destillierbar.

Butyl-[ε-brom-n-amyl]-cyanamid $C_{10}H_{19}N_2Br = CH_2Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CN)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Butyl-piperidin und Bromcyan (v. BRAUN, *B.* **40**, 3930). — Nicht destillierbares Öl. Löslich in Äther.

Dimethyl-[$\delta.\varepsilon$-dibrom-n-amyl]-amin („Dibromdimethylpiperidin") $C_7H_{15}NBr_2 = CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von Brom, in Eisessig gelöst, in eine wäßr. Lösung von bromwasserstoffsaurem 5-Dimethylamino-penten-(1) $CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$ unter Kühlung (WILLSTÄTTER, *B.* **33**, 372; vgl. MERLING, *B.* **17**, 2139; **19**, 2630). — Schweres Öl. Reagiert stark alkalisch (M.). — Geht langsam beim Aufbewahren in äther. Lösung, schnell beim Eindampfen äther. Lösungen, sowie beim gelinden Erwärmen mit Alkohol in 1-Methyl-2-brommethyl-pyrrolidin-brommethylat über (W.).

5-Jod-1-amino-pentan, ε-Jod-α-amino-pentan, ε-Jod-n-amylamin $C_5H_{12}NI = CH_2I\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Durch mehrstdg. Erhitzen des Benzoesäure-[ε-jod-n-amyl]-amids mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 150° (v. BRAUN, STEINDORFF, *B.* **38**, 175). — Öl. Wird durch Erwärmen mit Alkalien in Piperidin übergeführt. — $2C_5H_{12}NI + 2HCl + PtCl_4$. Dunkelrotbraune, undeutlich krystallinische Masse. F: 189—190°. Leicht löslich in heißem Wasser.

2. ***2-Amino-pentan, β-Amino-pentan, [Methylpropylcarbin]-amin, [α-Methyl-butyl]-amin, sek.-n-Amylamin*** $C_5H_{13}N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von Methylpropylketoxim mit Natrium in alkoh. Lösung (KURSANOW, Ж. **30**, 269; *C.* **1898** II, 474). Durch Reduktion von Methylpropylketoxim mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel zwischen 180° und 200° oder in Gegenwart von Kupfer bei 250°, neben Di-sek.-n-amylamin (MAILHE, *C. r.* **141**, 114; *Bl.* [3] **33**, 965; SABATIER, M., *A. ch.* [8] **16**, 105). Beim Schütteln der Lösung von 1 Tl. Methylpropylketon-phenylhydrazon in 10 Tln. 96%igem Alkohol mit 25 Tln. 2½%igem Natriumamalgam und Eisessig (TAFEL, *B.* **19**, 1927). — Flüssigkeit von stark ammoniakalischem Geruch. Kp_{756}: 90° (korr.) (K.); Kp_{755}: 91,5° (korr.) (T., *B.* **22**, 1856); Kp: 92° (MENSCHUTKIN, Ж. **29**, 455; *C.* **1898** I, 702). $D^{18,5}$: 0,7417 (ME.); D_0^{20}: 0,73839 (K.). Mischt sich mit Wasser, Alkohol und Äther (T., *B.* **19**, 2927). Wird aus der wäßr. Lösung durch Natronlauge gefällt (T., *B.* **19**, 2927). — $C_5H_{13}N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 168°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (T., *B.* **22**, 1856). — $C_5H_{13}N + HBr$. Nadeln (K.). — $2\,C_5H_{13}N + H_2SO_4$. Weiße amorphe Masse (aus Wasser); Schuppen (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol (K.). — $C_5H_{13}N + HNO_3$. Sirup (K.). — Neutrales Oxalat $2\,C_5H_{13}N + C_2H_2O_4$. Dünne Blätter (aus Alkohol). Schmilzt unter Zers. bei 230° (T., *B.* **22**, 1856). — Saures Oxalat $C_5H_{13}N + C_2H_2O_4$. F: 131° (T., *B.* **22**, 1856). — $C_5H_{13}N + HCl + AuCl_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Gelbliches Pulver (K.). — $C_5H_{13}N + HBr + AuBr_3$. Quadratische Platten. Sehr wenig löslich

in Wasser (K.). — $2C_5H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Nädelchen (T., *B.* **19**, 1928); Platten (K.). Zersetzt sich bei 170° (K.). Sehr leicht löslich in Wasser und in heißem Alkohol (T., *B.* **19**, 1928), unlöslich in absol. Äther (K.).

Propyl-[α-methyl-butyl]-amin $C_8H_{19}N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Propyl-[α-methyl-butyl]-hydroxylamin $(C_3H_7)(C_5H_{11})N \cdot OH$ durch Reduktion mit Zink und Schwefelsäure oder mit Zinn und Salzsäure (Bewad, Ж. **32**, 511; **39**, 965; *J. pr.* [2] **63**, 225; *B.* **40**, 3076. Bei der Oxydation von Propyl-[α-methyl-butyl]-hydroxylamin mit $CuSO_4$, neben anderen Produkten (B., Ж. **32**, 511; *J. pr.* [2] **63**, 226). — Flüssig. Kp_{754}: 145—146° (B., Ж. **32**, 515; *J. pr.* [2] **63**, 225). — $C_8H_{19}N + HCl$. Blättchen (aus Alkohol + Äther) (B., *B.* **40**, 3076). F: 145,5—146,5° (B., Ж. **32**, 515; *J. pr.* [2] **63**, 225). — $2C_8H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus Alkohol + Äther) (B., *B.* **40**, 3077). Sintert bei 146°; F: 152—155° (B., *B.* **40**, 3077), 163—165° (B., Ж. **32**, 515; *J. pr.* [2] **63**, 225).

Bis-[α-methyl-butyl]-amin $C_{10}H_{23}N = [CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)]_2NH$. *B.* Durch Reduktion von Methylpropylketoxim mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel zwischen 180° und 200° oder in Gegenwart von Kupfer bei 250°, neben [α-Methyl-butyl]-amin (Mailhe, *C. r.* **141**, 114; *Bl.* [3] **33**, 966; Sabatier, M., *A. ch.* [8] **16**, 106). — Flüssigkeit von nicht unangenehmem Laubgeruch. Kp_{750}: 177°. D_8^0: 0,7916. — Bildet ein sehr zerfließliches Hydrochlorid.

3-Brom-2-amino-pentan, γ-Brom-β-amino-pentan $C_5H_{12}NBr = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$. *B.* Durch 4—5-stdg. Erhitzen von Äthyl-[α-amino-äthyl]-carbinol mit konz. Bromwasserstoffsäure auf 100° (Jänicke, *B.* **32**, 1102). — $C_5H_{12}NBr + HBr$. Mattgelbe Blättchen, die bei 135° erweichen und bei 139° schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

3. ***3-Amino-pentan, γ-Amino-pentan, [Diäthylcarbin]-amin, sek.-n-Amylamin, [α-Äthyl-propyl]-amin*** $C_5H_{13}N = (C_2H_5)_2CH \cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln des Diäthylketoxims mit Natrium und Alkohol (Noyes, *Am.* **15**, 540). Aus 9 g Diäthylketon, 18 g Ammoniumformiat und 10 ccm Essigsäure bei 4—5-stdg. Kochen unter Rückfluß (Wallach, *A.* **343**, 59). — Ammoniakalisch riechendes Öl. Kp: 89—91° (N.), 90—91° (Menschutkin, Ж. **29**, 444, 456; *C.* **1898** I, 702). $D^{17,5}$: 0,7478 (M.); D_4^{20}: 0,7487 (N.). — Gibt bei der Oxydation mit Sulfomonopersäure in Gegenwart von Magnesia Diäthylketoxim (Bamberger, Seligmann, *B.* **36**, 703). — $C_5H_{13}N + HCl$. Nadeln. F: 216—217° (N.). — $2C_5H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$ (W.).

Äthyl-[α-äthyl-propyl]-amin, γ-[Äthylamino]-pentan $C_7H_{17}N = (C_2H_5)_2CH \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Reduktion von Äthyl-[α-äthyl-propyl]-hydroxylamin $(C_2H_5)_2CH \cdot N(C_2H_5) \cdot OH$ mit Zink und Schwefelsäure oder mit Zinn und Salzsäure (Bewad, Ж. **32**, 484; **39**, 967; *J. pr.* [2] **63**, 205; *B.* **40**, 3077). Bei der Oxydation desselben Stoffs mit $CuSO_4$ (B., Ж. **32**, 484; *J. pr.* [2] **63**, 207). — Flüssig. Kp_{750}: 120—122° (B., Ж. **32**, 484; *J. pr.* [2] **63**, 205). — $C_7H_{17}N + HCl$. Blättchen. Schmilzt bei 139,5—140° (B., Ж. **32**, 484; *J. pr.* [2] **63**, 205), bei 140—142° (nach vorherigem Sintern) (B., *B.* **40**, 3079). — $2C_7H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 102—105° (B., *B.* **40**, 3079), 95—102° (B., Ж. **32**, 484; *J. pr.* [2] **63**, 205).

4. ***1-Amino-2-methyl-butan, [sek.-Butylcarbin]-amin, [Methyläthylcarbincarbin]-amin, [β-Methyl-butyl]-amin*** $C_5H_{13}N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH_2$. Linksdrehende Form, d-Amylamin. *B.* Beim Kochen von d-Amyl-phthalamidsäure (dargestellt aus optisch reinem rechtsdrehendem Amylbromid (Bd. I, S. 136)) mit Salzsäure (Marckwald, *B.* **37**, 1048). Im Gemisch mit dl-Amylamin durch Erhitzen von d-Isoleucin, neben Isoleucinanhydrid (Ehrlich, *C.* **1905** II, 156; *B.* **40**, 2548; Chem. Werke Dr. Byk, D. R. P. 193166; *C.* **1908** I, 1002). Aus linksdrehendem Amylalkohol durch Überführung in das Amylisocyanat und Kochen desselben mit Ätzkali oder durch Überführung in Amylbromid und Erhitzen desselben mit überschüssigem alkoh. Ammoniak auf 100° (neben Di- und Spuren von Tri-d-amylamin) (Plimpton, *Soc.* **39**, 334).

Öl. Kp: 95,5—96° (M.). D_4^{25}: 0,7505 (M.); D^{18}: 0,7550; D^{85}: 0,6926 (Chardin, Sikorsky, *C.* **1908** I, 2143). Sehr leicht löslich in Wasser (M.). $[\alpha]_D^{25}$: —5,86° (M.); für ein 12% inakt. Substanz enthaltendes Präparat fanden Ch., S. $[\alpha]_D^{18}$: —5,16°; $[\alpha]_D^{85}$: —5,13°. — d-Amylamin wird bei 200—210° größtenteils racemisiert (Guye, *Bl.* [3] **25**, 547). — $C_5H_{13}N + HCl$ (P.). Hygroskopisch. F: 176°; die wäßr. Lösung ist inakt. (M.). — $2C_5H_{13}N + H_2SO_4$ (E.).

— $2 C_5H_{13}N + 2 HCl + PtCl_4$. Gelbe Schuppen. Zersetzt sich gegen 240°. Ziemlich löslich in Wasser, schwerer in Alkohol (M.).

Äthyl-d-amylamin $C_7H_{17}N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$. — $2 C_7H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Monoklin-sphenoidische (RIES, *Z. Kr.* **36**, 344; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 514) Krystalle. D^{15}: 1,708 (R., *Z. Kr.* **39**, 59).

Di-d-amyl-amin $C_{10}H_{23}N = [CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2]_2NH$. *B.* Aus linksdrehendem Amylalkohol durch Überführung in Amylbromid und Erhitzen desselben mit alkoh. Ammoniak auf 100°, neben d-Amylamin und Spuren von Tri-d-amylamin (PLIMPTON, *Soc.* **39**, 335). — Flüssig. Kp: 182—184°. D^0: 0,7878. Rechtsdrehend. — $C_{10}H_{23}N + HCl$. Glasige Masse. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

Tri-d-amyl-amin $C_{15}H_{33}N = [(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2]_3N$. *B.* Beim Erhitzen von Di-d-amyl-amin mit Amylbromid (aus linksdrehendem Amylalkohol) (PLIMPTON, *Soc.*' **39**, 335). — Kp: 230—237°. D^{13}: 0,7964. Stark rechtsdrehend.

5. ***2-Amino-2-methyl-butan, β-Amino-β-methyl-butan, [Dimethyläthylcarbin]-amin, tert. Amylamin*** $C_5H_{13}N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus tert. Amylharnstoff beim Erhitzen mit konz. Kalilauge und festem Kali im geschlossenen Rohr auf 150° (WURTZ, *C. r.* **63**, 1121; *Z.* **1867**, 38). Entsteht neben Dimethyläthylessigsäure durch Einw. von tert. Amyljodid auf Kalium-Quecksilbercyanid $Hg(CN)_2 + 2KCN$ und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit rauchender Salzsäure (WYSCHNEGRADSKY, *A.* **174**, 60). Durch Einw. von tert. Amyljodid auf Silbercyanat und Zerlegen des gebildeten tert. Amylcarbonimids mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr bei 140° (RUDNEW, Ж. **11**, 171; *J.* **1880**, 517). — Flüssig. $Kp_{757,7}$: 77,5—78° (korr.) (R., Ж. **11**, 172); Kp: 78,5° (WU.; MENSCHUTKIN, Ж. **29**, 456; *C.* **1898** I, 702). D^0: 0,7611; $D^{15,5}$: 0,7475 (R., Ж. **11**, 173). Mischbar mit Wasser (WU.). Gibt bei der Oxydation mit Sulfomonopersäure tert. Amyl-hydroxylamin, 2-Nitroso-2-methyl-butan und 2-Nitro-2-methyl-butan (BAMBERGER, SELIGMANN, *B.* **36**, 692). Geschwindigkeit der Oxydation mit $KMnO_4$ in saurer Lösung: VORLÄNDER, BLAU, WALLIS, *A.* **345**, 268; vgl. V., *A.* **345**, 258. Tert. Amylamin liefert mit Brom in konz. wäßr. Lösung ein Bromamylamin $C_5H_{12}NBr$, das sich mit Wasserdämpfen verflüchtigen läßt, sich bei der Destillation aber zersetzt (WU.). Einw. von tert. Amylamin auf tert. Butyljodid: R., *J. pr.* [2] **46**, 309. — $C_5H_{13}N + HCl$. Krystalle (aus absol. Alkohol + Äther). Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwerer in Äther (WU.). — $C_5H_{13}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Prismen (WU.). — $2 C_5H_{13}N + 2 HCl + PtCl_4$. Rote Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (WU.; R., Ж. **11**, 173).

Äthyl-tert.-amylamin $C_7H_{17}N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthyl-tert.-amyl-hydroxylamin $C_5H_{11} \cdot N(C_2H_5) \cdot OH$ bei der Reduktion mit Zink + Salzsäure oder bei der Oxydation mit $CuSO_4$ (BEWAD, Ж. **32**, 490; *C.* **1900** II, 945). — $2C_7H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. F: 194—200°.

N-[tert.-Amyl]-harnstoff $C_6H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Ammoniak und tert. Amylcarbonimid, erhalten aus tert. Amyljodid und Silbercyanat (WURTZ, *A.* **139**, 328). Durch Erhitzen von tert. Amylbromid mit Harnstoff und Bleiweiß (SCHNEEGANS, *Ar.* **231**, 677). — Monokline (STUBER, *Ar.* **231**, 678) Krystalle (aus siedendem Wasser) (SCH.). Schmilzt gegen 151° (W.). 1 Tl. löst sich in 79,3 Tln. Wasser von 27° (W.). Verbindet sich mit Salpetersäure in der Kälte; liefert aber beim Erwärmen mit starker Salpetersäure Harnstoff (W.). Gibt beim Erhitzen mit Ätzkali tert. Amylamin (W.).

N.N'-Di-[tert.-amyl]-harnstoff $C_{11}H_{24}ON_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Kalilauge auf tert. Amylcarbonimid, erhalten aus tert. Amyljodid und Silbercyanat (WURTZ, *A.* **139**, 330). Beim Erhitzen von tert. Amylbromid mit Harnstoff und Bleiweiß in geringer Menge (neben tert. Amylharnstoff) (SCHNEEGANS, *Ar.* **231**, 679). — Nadeln (aus Alkohol + Wasser) (W.). Sehr flüchtig (W.). Sublimiert, ohne zu schmelzen (W.). Fast unlöslich in Wasser (W.). Löslich in Salpetersäure (W.).

Tert. Amylisothiocyanat, tert. Amylsenföl $C_6H_{11}NS = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N:CS$. *B.* Das aus tert. Amylamin mit CS_2 entstehende tert.-amyldithiocarbamidsaure tert. Amylamin wird mit Quecksilberchloridlösung gekocht (RUDNEW, Ж. **11**, 180; *J.* **1879**, 403). — Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch. Wird bei —10° nicht fest. Kp_{770}: 166°.

6. ***3-Amino-2-methyl-butan, γ-Amino-β-methyl-butan, [Methylisopropylcarbin]-amin, [α.β-Dimethyl-propyl]-amin*** $C_5H_{13}N = (CH_3)_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion einer Lösung des β-Oximino-α.α-dimethyl-butyronitrils (50 g) in siedendem, absol. Alkohol (1460 g) mit Natrium (146 g) (TRASCIATTI, *G.* **29** II, 95). — Flüssigkeit von sehr unangenehmem, basischem Geruch. Kp: 84—87° (T.), 83—84° (MENSCHUTKIN,

Ж. **29**, 456; *C*. **1898** I, 702). $D^{18,5}$: 0,7574 (M.). — Gibt beim Erhitzen mit $NaNO_2$ in salzsaurer Lösung Methylisopropylcarbinol (T.). — $C_5H_{13}N + HCl$. Zerfließliche Nadeln (T.). — Neutrales Oxalat $2C_5H_{13}N + C_2O_4H_2$. Krystallinische Masse. Leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich bei 220°, ohne zu schmelzen (T.). — Saures Oxalat $C_5H_{13}N + C_2H_2O_4$. Nadeln (T.).

[γ-Isopropylamino]-β-methyl-butan, Isopropyl-[α.β-dimethyl-propyl]-amin $C_8H_{19}N = (CH_3)_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CH(CH_3)_2$. *B*. Durch Reduktion des Isopropyl-[α.β-dimethyl-propyl]-hydroxylamins $C_5H_{11} \cdot N(C_3H_7) \cdot OH$ mit Zinn und Salzsäure (Bewad, *B*. **40**, 3069; Ж. **39**, 955; *C*. **1908** I, 115). — Öl. Kp_{752}: 129—131°. D_0^0: 0,7671; D_0^{20}: 0,7525. Unlöslich in Wasser. — $C_8H_{19}N + HCl$. F: 124—125°. — $2C_8H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln (aus Wasser). Sintert bei 180°. F: 184—186° (Zers.).

Trimethyl-[α.β-dibrom-α.β-dimethyl-propyl]-ammoniumbromid $C_8H_{18}NBr_3 = (CH_3)_2CBr{:}CBr(CH_3) \cdot N(CH_3)_3Br$ s. S. 56.

7. ***4-Amino-2-methyl-butan, δ-Amino-β-methyl-butan, Isobutylcarbinamin, Isoamylamin*** $C_5H_{13}N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. Entsprechend der beim 2-Methyl-butanol-(4) (Bd. I, S. 392) getroffenen Anordnung wird im folgenden zunächst das „individuelle Isobutylcarbinamin", dann das „gewöhnliche Isoamylamin" behandelt, zu dessen Herstellung Gärungsamylalkohol, seine Umwandlungsprodukte oder proteinhaltige Ausgangsstoffe gedient haben.

Individuelles Isobutylcarbinamin $C_5H_{13}N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B*. Bei der Destillation von Leucin (Schwanert, *A*. **102**, 225; vgl. Limpricht, *A*. **101**, 296; Anderson, *A*. **105**, 335; Schulze, Likiernik, *B*. **24**, 669; Chem. Werke Dr. Byk, D. R. P. 193166; *C*. **1908** I, 1002). Aus Isoamylchlorid (Bd. I, S. 135) [erhalten aus gewöhnlichem Amylalkohol durch Behandlung mit Chlorwasserstoff (vgl. Bd. I, S. 386)], durch Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 140—150°, neben Di- und Triisoamylamin (Plimpton, *Soc*. **39**, 332). — Flüssig. Kp_{766}: 96—97° (P.). D^0: 0,7678; $D^{18,5}$: 0,7501 (P.). — $2C_5H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. 100 Tle. Wasser lösen bei 14° 1,7 Tle. (P.).

Gewöhnliches Isoamylamin (Isoamylamin schlechthin genannt). *B*. Durch Überleiten von Dämpfen von Isoamylalkohol zusammen mit Ammoniak über Thorerde ThO_2 bei 350° bis 370°, neben Diisoamylamin (Sabatier, Mailhe, *C. r*. **148**, 900). Aus isoamylschwefelsaurem Kalk und alkoh. Ammoniak bei 250° (Berthelot, *A*. **87**, 372). Durch 9-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Isoamylchlorid mit 1 Mol.-Gew. konz. wäßr. Ammoniak und dem gleichen Vol. 92%igem Alkohol auf 115° (Berg, *C. r*. **111**, 606; *A. ch*. [7] **3**, 304). Durch Destillation von isoamylschwefelsaurem Kalium mit Kaliumcyanat und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit Kalilauge (Wurtz, *A. ch*. [3] **30**, 491; *A*. **76**, 334; vgl. Brazier, Gossleth, *A*. **75**, 252). Durch wiederholtes Erhitzen von Hexamethylentetramin-Jodisoamylat mit Salzsäure und Alkohol (Delépine, *Bl*. [3] **13**, 360; **17**, 295). Aus Isocapronsäureamid mit Brom und Kalilauge (A. W. Hofmann, *B*. **15**, 770). Aus rohem Leucin durch trockne Destillation im Vakuum (Chem. Werke Dr. Byk, D. R. P. 193166; *C*. **1908** I, 1002). — Bei der Fäulnis der Hefe (A. Müller, *J*. **1857**, 403; Hesse, *J*. **1857**, 403). Bei der Fäulnis von Pferdefleisch (Barger, Walpole, *C*. **1909** I, 1591).

Flüssig. Kp: 95° (Wu.). $D^{17,5}$: 0,7462 (Menschutkin, Ж. **29**, 455); $D_4^{17,9}$: 0,7514 (Brühl, *Ph. Ch*. **16**, 216); D^{18}: 0,7503 bei 18° (Wu.); D_4^{95}: 0,6848 (R. Schiff, *B*. **19**, 565). In allen Verhältnissen löslich in Wasser (Wu.; Freundler, Juillard, *C. r*. **148**, 290). $n_\alpha^{17,9}$: 1,40739; $n_D^{17,9}$: 1,40959; $n_\gamma^{17,9}$: 1,41920 (Brühl). Oberflächenspannung und Binnendruck (Walden, *Ph. Ch*. **66**, 387). Molekulare Verbrennungswärme für flüssiges Isoamylamin bei konstantem Druck: 869,8 Cal. (Lemoult, *C. r*. **143**, 747; *A. ch*. [8] **10**, 408), 867,6 (Muller, *Bl*. [2] **44**, 609), bei konstantem Vol.: 868,5 (Lemoult). Molekulare Verbrennungswärme für gasförmiges Isoamylamin bei konstantem Druck: 876,400 Cal. (Muller, *Bl*. [2] **44**, 609), 890,58 Cal. (Thomsen, *Ph. Ch*. **52**, 343). Elektrocapillare Funktion: Gouy, *A. ch*. [8] **9**, 97, 133. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: 5×10^{-4} (Bredig, *Ph. Ch*. **13**, 296; vgl. Ostwald, *J. pr*. [2] **33**, 362). Gleichgewicht zwischen salzsaurem Isoamylamin und gasförmigem NH_3: Bidet, *C. r*. **141**, 264. Wärmetönung bei der Neutralisation durch Salzsäure und Kohlensäure: Muller, *Bl*. [2] **43**, 215. — Wird von Chromsäure zu einer Säure $C_5H_{10}O_2$ oxydiert (Chapman, Thorpe, *A*. **142**, 177). Geschwindigkeit der Oxydation mit $KMnO_4$ in saurer Lösung: Vorländer, Blau, Wallis, *A*. **345**, 268; vgl. V., *A*. **345**, 257, 258. Mikrochemische Reaktionen: Bolland, *M*. **29**, 974. Blutdrucksteigernde Wirkung: Dale, Dixon, *C*. **1909** II, 1143.

Hydrat des Isoamylamins $C_5H_{13}N + H_2O$. Flüssig. $D^{13,3}$: 0,7690 (Henry, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **27**, 462; *B*. **27** Ref., 579).

Salze des Isoamylamins. $C_5H_{13}N + HCl$. Schuppen (Wu.). — Sulfamidsaures Isoamylamin $C_5H_{13}N + H_2N \cdot SO_3H$. Tafeln. F: 185°. Leicht löslich in Wasser und Methylalkohol (PAAL, JÄNICKE, *B.* **28**, 3166). — $C_5H_{13}N + CHON$. Weiß, nicht zerfließlich, bei 0° beständig. Schmilzt bei 49—51° nach vorherigem Erweichen unter Umlagerung in Isoamylharnstoff (MICHAEL, HIBBERT, *A.* **364**, 138). Umlagerung des cyansauren Isoamylamins in Isoamylharnstoff in verschiedenen Lösungsmitteln: MI., HI., *A.* **364**, 142. — $C_5H_{13}N \cdot HS \cdot CN + Cr(NH_3)_2(S \cdot CN)_3$ (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] **45**, 360). — $4C_5H_{13}N + H_4Fe(CN)_6$. Fast weiße Plättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (CHRÉTIEN, *C. r.* **135**, **904**). — $2C_5H_{13}N + H_4Fe(CN)_6 + H_2O$. Schwach gelb gefärbte Krystalle, die an der Luft grün werden. Löslich in Wasser und Alkohol (CHRÉ.). — $3C_5H_{13}N \cdot H_3Fe(CN)_6$. Gelbe Krystalle (CHRÉ.). — $2C_5H_{13}N + H_3Fe(CN)_6$. Rotgelbe Krystalle (CHRÉ.). — $C_5H_{13}N + HCl + FeCl_3$. Gelbe, sehr leicht lösliche Nadeln (SCHOLTZ, *Ar.* **247**, 538). — Doppelsalz aus Isoamylammoniumchlorid und Kohlenoxydplatinchlorid $C_5H_{13}N + HCl + COPtCl_2$. Goldgelbe Blättchen (aus verd. Salzsäure). F: 184°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Essigester, etwas schwerer in Äther, Benzol und Chloroform. Wird durch Wasser zersetzt (MYLIUS, FÖRSTER, *B.* **24**, 2428). — $2C_5H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen (aus verd. Salzsäure) (Wu.).

Derivate des Isoamylamins.

Die im folgenden aufgeführten Verbindungen dürften, soweit nicht das Gegenteil besonders ausgesprochen ist (s. Di- und Triisoamylamin), entsprechend der Zusammensetzung der zu ihrer Darstellung verwendeten Amylverbindungen Gemische von Isomeren sein.

Methylisoamylamin $C_6H_{15}N = C_5H_{11} \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus Isoamylamin und Methyljodid (CLARKE, *Am.* **33**, 498). Durch Kondensation äquimolekularer Mengen von Isovaleraldehyd und Methylamin und Reduktion des Kondensationsprodukts mit Natrium und absol. Alkohol (STOERMER, v. LEPEL, *B.* **29**, 2118). — Farblose Flüssigkeit von eigentümlichem, nicht unangenehmem Geruche (C.). Kp_{758}: 95° (C.); Kp: 108° (ST., v. L.). D^{22}: 0,7390 (ST., v. L.). In Wasser sehr wenig löslich (FREUNDLER, JUILLARD, *C. r.* **148**, 290). — $C_6H_{15}N + HCl$. F: 177°. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, heißem Benzol und Chloroform, unlöslich in Äther (ST., v. L.). — $2C_6H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nädelchen (aus Alkohol + Äther). F: 196°. Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol (ST., v. L.).

Dimethylisoamylamin $C_7H_{17}N = C_5H_{11} \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Methylisoamylamin und Methyljodid (CLARKE, *Am.* **33**, 498). Aus Trimethylisoamylammoniumchlorid durch Erhitzen auf 200° oder aus Trimethylisoamylammoniumhydroxyd bei der Destillation (COLLIE, SCHRYVER, *Soc.* **57**, 774). — Farblose, stark riechende Flüssigkeit (CL.). Kp_{758}: 98° (CL.), Kp: 113—114° (CO., SCH.).

Trimethylisoamylammoniumhydroxyd $C_8H_{21}ON = C_5H_{11} \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht aus Isoamylchlorid mit alkoh. Trimethylamin bei 120° (COLLIE, SCHRYVER, *Soc.* **57**, 774). Das Bromid bildet sich aus Isoamylbromid mit wäßr. Trimethylaminlösung bei 100° (SCHMIEDEBERG, HARNACK, *J.* **1876**, 805). Das Jodid entsteht aus Isoamyljodid und Trimethylamin (R. MÜLLER, *A.* **108**, 4). — Das Chlorid zerfällt bei ca. 200° in Dimethylisoamylamin und Methylchlorid (C., SCHR.). Bei der Destillation von Trimethylisoamylammoniumhydroxyd entstehen wesentlich Trimethylamin und Amylen, daneben auch Dimethylisoamylamin und Methylalkohol (C., SCHR.). — Salze: $C_8H_{20}N \cdot Cl$. Zerfließliche Krystallmasse (C., SCHR.). — $C_8H_{20}N \cdot I + I_2$. Rhombische (SCHABUS, *A.* **108**, 4) Prismen. F: 80° (R. M.). — Chloroplatinat. Tafeln (SCHM., H.).

Äthylisoamylamin $C_7H_{17}N = C_5H_{11} \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 25 g Isoamylamin und 55 g Äthyljodid, neben Diäthylisoamylamin; man isoliert das Äthylisoamylamin in Form seiner Nitrosoverbindung, die man darauf mit Salzsäure zerlegt (DURAND, *Bl.* [3] 17, 405). Durch Überleiten eines äquimolekularen Gemisches von Alkohol und Isoamylamin in Dampfform über Thorerde ThO_2 bei 350—370° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **148**, 900). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 126° (S., M.), 127° (D.). D: 0,764 (D.). Schwer löslich in Wasser (D.). — Oxalat $2C_7H_{17}N + C_2H_2O_4$. Nadeln (D.). — $C_7H_{17}N + HCl + AuCl_3$ (D.). — $2C_7H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln (D.).

Methyläthylisoamylamin $C_8H_{19}N = C_5H_{11} \cdot N(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Destillation von Methyldiäthylisoamylammoniumhydroxyd (A. W. HOFMANN, *A.* **78**, 284). — Öl. Kp: 135°. — $2C_8H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln.

Diäthylisoamylamin $C_9H_{21}N = C_5H_{11} \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Triäthylisoamylammoniumhydroxyd (A. W. HOFMANN, *A.* **78**, 281). Aus Isoamylamin und Äthyljodid, neben Äthylisoamylamin, das mittels seiner Nitrosoverbindung beseitigt wird (DURAND, *Bl.* [3] 17, 407). — Farblose, pyridinartig riechende Flüssigkeit (D.). Kp: 155° (korr.) (D.), 154° (H.). Wenig löslich in Wasser; die Löslichkeit in Wasser nimmt mit steigender Temp.

ab (D.). — $2C_9H_{21}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln (H.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

Methyldiäthylisoamylammoniumhydroxyd $C_{10}H_{25}ON = C_5H_{11}\cdot N(CH_3)(C_2H_5)_2\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Diäthylisoamylamin und Methyljodid; es gibt mit Silberoxyd die Ammoniumbase (A. W. HOFMANN, *A.* **78**, 283). — Die freie Base ist in Wasser mit stark alkalischer Reaktion leicht löslich. Sie zerfällt bei der Destillation in Äthylen, Wasser und Methyläthylisoamylamin. — $2C_{10}H_{24}N\cdot Cl + PtCl_4$.

Triäthylisoamylammoniumhydroxyd $C_{11}H_{27}ON = C_5H_{11}\cdot N(C_2H_5)_3\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Triäthylamin und Isoamyljodid; es gibt mit Silberoxyd in Wasser die Ammoniumbase (A. W. HOFMANN, *A.* **78**, 279). — Die Ammoniumbase ist ein Sirup, in Wasser mit alkal. Reaktion löslich. Sie zerfällt bei der Destillation in Äthylen, Wasser und Diäthylisoamylamin. — Salze: $C_{11}H_{26}N\cdot I$. Krystalle. In Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, unlöslich in Äther. — $2C_{11}H_{26}N\cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln.

Propylisoamylamin $C_8H_{19}N = C_5H_{11}\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Überleiten eines äquimolekularen Gemisches von Propylamin und Isoamylalkohol in Dampfform über Thorerde ThO_2 bei 350—370° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **148**, 900). Aus Isoamylamin und Propyljodid, neben Dipropylisoamylamin; man isoliert Propylisoamylamin in Form seiner Nitrosoverbindung (FREUNDLER, JUILLARD, *C. r.* **148**, 290). — Flüssig. Kp: 141° (S., M.), 148—149° (F., J.). — Chloroplatinat. Krystalle. Ziemlich löslich in Wasser (F., J.).

[β.β-Dibrom-propyl]-isoamylamin (?) $C_8H_{17}NBr_2 = C_5H_{11}\cdot NH\cdot CH_2\cdot CBr_2\cdot CH_3$ (?). *B.* Aus Isoamyl-[bromallyl]-amin $C_5H_{11}\cdot NH\cdot C_3H_4Br$ und verd. Bromwasserstoffsäure (PAAL, *B.* **21**, 3195). — $C_8H_{17}NBr_2 + HBr$. Nadeln. F: 150°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol.

[β.γ-Dibrom-propyl]-isoamylamin $C_8H_{17}NBr_2 = C_5H_{11}\cdot NH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_2Br$. *B.* Man versetzt die eisessigsaure Lösung von Isoamylallylamin erst mit Brom, dann mit konz. Bromwasserstoffsäure (PAAL, *B.* **21**, 3195). — Ölig. — $C_8H_{17}NBr_2 + HBr$. Blättchen (aus Wasser). F: 230—231°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

Dipropylisoamylamin $C_{11}H_{25}N = C_5H_{11}\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Isoamylamin und Propyljodid, neben Propylisoamylamin; man entfernt letzteres in Form seiner Nitrosoverbindung (FREUNDLER, JUILLARD, *C. r.* **148**, 290). — Siedet gegen 180°. — Chloroplatinat. Krystalle. Ziemlich löslich in Wasser.

Isobutylisoamylamin $C_9H_{21}N = C_5H_{11}\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Überleiten eines äquimolekularen Gemisches von Isobutylalkohol und Isoamylamin in Dampfform über Thorerde ThO_2 bei 350—370° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **148**, 900). — Flüssig. Kp: 158—160°.

Diisoamylamin $C_{10}H_{23}N = (C_5H_{11})_2NH$.

Individuelles Diisoamylamin $C_{10}H_{23}N = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2]_2NH$. *B.* Aus reinem Isoamylchlorid mit alkoh. Ammoniak bei 140—150°, neben Mono- und Triisobutylamin (PLIMPTON, *Soc.* **39**, 332). — Flüssig. Kp: 185—186°. D^0: 0,7878; D^{14}: 0,7776. Unlöslich in Wasser. — $C_{10}H_{23}N + HCl$. Tafeln, wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, ganz unlöslich in Äther. — Chloroaurat. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Chloroplatinat. Prismen. Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

Gewöhnliches Diisoamylamin $C_{10}H_{23}N = (C_5H_{11})_2NH$. *B.* Aus Isoamylchlorid und wäßr. Ammoniak bei 150—170° (H. MALBOT, *A. ch.* [6] **13**, 503). Aus Isoamylbromid und alkoh. Ammoniak (CUSTER, *B.* **12**, 1333; vgl. A. W. HOFMANN, *A.* **79**, 21). Aus Isoamylamin und Isoamylbromid (A. W. Ho.). Durch Überleiten der Dämpfe von Isoamylalkohol zusammen mit NH_3 über Thorerde ThO_2 bei 350—370° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **148**, 900). Durch Destillation von isoamylschwefelsaurem Kalium mit Kaliumcyanat und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit Kalilauge (WURTZ, *A. ch.* [3] **30**, 493; SILVA, *C. r.* **64**, 1299; *Z.* **1867**, 457). — Kp: 178—180° (SILVA), 185—187° (BELL, *B.* **10**, 1867), 186° (SABATIER, MAILHE), 187° (CUSTER). D^0: 0,7825 (SILVA); $D_4^{21,1}$: 0,7672 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 218). $n_\alpha^{21,1}$: 1,42059; $n_D^{21,1}$: 1,42289; $n_\gamma^{21,1}$: 1,43317 (BRÜHL). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1666,9 Cal., bei konstantem Vol.: 1663,9 Cal. (LEMOULT, *C. r.* **143**, 748; *A. ch.* [8] **10**, 415). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $9,6\times 10^{-4}$ (BREDIG, *Ph. Ch.* **13**, 298). Dielektr.-Konst.: MATHEWS, *C.* **1906** I, 224. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **9**, 99. — Geschwindigkeit der Oxydation mit $KMnO_4$ in saurer Lösung: VORLÄNDER, BLAU, WALLIS, *A.* **345**, 271; vgl. V., *A.* **345**, 257. Diisoamylamin liefert mit 1.5-Dibrompentan Diisoamyl-piperidiniumbromid $CH_2<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>N(C_5H_{11})_2Br$ (v. BRAUN, *B.* **41**, 2160). Physiologische Wirkung des Diisoamylamins: HILDEBRANDT, *A. Pth.* **54**, 133.

$C_{10}H_{23}N + HCl$. Blätter (aus viel verd. Salzsäure). F: 276° (HALFPAAP, *B.* **36**, 1676). 100 Tle. Wasser lösen bei 19° 3,386 Tle. (BERG, *A. ch.* [7] **3**, 305). Ziemlich löslich in Alkohol (MALBOT, *A. ch.* [6] **13**, 504). — $C_{10}H_{23}N + HBr + Br$. *B.* Aus dem Amin und Brom in

ätherischer Lösung (NORRIS, KIMBERLEY, *Am.* **20**, 62). Rotes Öl. $C_{10}H_{23}N + HI$. Blättchen (MALBOT). — $C_{10}H_{23}N + HI + I_2$ (NORRIS, FRANKLIN, *Am.* **21**, 508). — $2C_{10}H_{23}N + H_2W_5O_{16}$. Hellgelbe, Methylalkohol enthaltende Nadeln (aus Methylalkohol). Wird beim Entfernen der Mutterlauge unter Verlust des Krystallmethylalkohols undurchsichtig. Schwer löslich in Wasser, löslich in Methylalkohol (EKELEY, *Am. Soc.* **31**, 666). — Cyanid $C_{10}H_{23}N + HCN$. Weiß, krystallinisch. Schmilzt unscharf bei 68—70°. Bei gewöhnlicher Temp. sehr unbeständig (MICHAEL, HIBBERT, *A.* **364**, 72). — Acetat $C_{10}H_{23}N + C_2H_4O_2$. Sehr zerfließliche Krystalle. F: 92—93° (ZOPPELLARI, *G.* **26** I, 258). — Cyanat. Umlagerung in Diisoamylharnstoff in verschiedenen Lösungsmitteln: MICHAEL, HIBBERT, *A.* **364**, 142. — Rhodanid. Campherähnliche Krystalle. F: 208—209°; ziemlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol (SPICA, CARRARA, *G.* **21** I, 423; vgl. SALKOWSKI, *B.* **26**, 2506; WALLACH, *B.* **32**, 1874). — $C_{10}H_{23}N + H_4Fe(CN)_6$. Fast farblose, würfelförmige Krystalle (aus Methylalkohol), die sich an der Luft trüben und rasch grün werden. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol, leichter in Methylalkohol (CHRÉTIEN, *C. r.* **135**, 902). — $3C_{10}H_{23}N + H_3Fe(CN)_6$. Gelbe Nadeln oder Prismen. Löslich in Wasser und Alkohol (CH.). — $2C_{10}H_{23}N + H_3Fe(CN)_6$. Gelbe Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol (CH.). — $C_{10}H_{23}N + HCl + FeCl_3$. Gelbes Krystallpulver. Sintert oberhalb 170° und schmilzt dann allmählich (SCHOLTZ, *Ar.* **247**, 539). — $2C_{10}H_{23}N + 2HCl + PtCl_4$. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (SILVA).

Triisoamylamin $C_{15}H_{33}N = (C_5H_{11})_3N$.

Individuelles Triisoamylamin $C_{15}H_{33}N = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2]_3N$. *B.* Aus reinem Isoamylchlorid mit alkoh. Ammoniak bei 140—150°, neben Mono- und Diisoamylamin (PLIMPTON, *Soc.* **39**, 332). — Flüssig. Kp: 237°. D^{13}: 0,7882. — $C_{15}H_{33}N + HCl$. Schuppen. Löslich in Alkohol und Äther, weniger in Wasser. — Chloroaurat. Prismen (aus verd. Alkohol). Unlöslich in Wasser. — Chloroplatinat. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

Gewöhnliches Triisoamylamin $C_{15}H_{33}N = (C_5H_{11})_3N$. *B.* Aus Isoamylchlorid mit wäßr. Ammoniak bei 150—170° (H. MALBOT, *A. ch.* [6] **13**, 503). Durch Destillation von isoamylschwefelsaurem Kalium mit Kaliumcyanat und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit Kalilauge (?) (WURTZ, *A. ch.* [3] **30**, 493; SILVA, *C. r.* **64**, 1302; *Z.* **1867**, 458). Aus Diisoamylamin und Isoamylbromid (A. W. HOFMANN, *A.* **79**, 22). Aus Tetraisoamylammoniumhydroxyd durch Destillation (A. W. H.). Aus Isovaleraldehyd (20 g), Ammoniumformiat (30 g) und Ameisensäure (D: 1,2; 10 ccm) durch 3-stdg. Erhitzen auf 130° (WALLACH, *A.* **343**, 68). — Flüssig. Kp: 265—270° (WALLACH), 257° (A. W. H.), 233—236° (MA.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 2456,3 Cal., bei konstantem Vol.: 2452,1 Cal. (LEMOULT, *C. r.* **143**, 748; *A. ch.* [8] **10**, 420). Salzbildung des Triisoamylamins mit Enolen und Verwendung als Reagens zur Unterscheidung zwischen Enol- und Ketonderivaten: MICHAEL, SMITH, *A.* **363**, 36. — Geschwindigkeit der Oxydation mit $KMnO_4$ in saurer Lösung: VORLÄNDER, BLAU, WALLIS, *A.* **345**, 272; vgl. V., *A.* **345**, 257. Isoamylchlorid reagiert mit Triisoamylamin bei 180° unter Bildung von Amylen und Triisoamylammoniumchlorid (MA., *A. ch.* [6] **13**, 558). Isoamyljodid erzeugt bei 180° Diisoamylammoniumjodid und Amylen, bei höchstens 150° und namentlich in Gegenwart von Alkohol Tetraisoamylammoniumjodid (MA.). — $C_{15}H_{33}N + HCl$. Krystallmasse (A. W. H.). — $C_{15}H_{33}N + HCl + H_2O$ (MA). — $C_{15}H_{33}N + H_4Fe(CN)_6$. Weißer, krystallinischer, an der Luft sich schnell grün färbender Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Alkohol (CHRÉTIEN, *C. r.* **135**, 903). — $3C_{15}H_{33}N + H_3Fe(CN)_6$. Gelbe Krystalle. Leicht löslich (CH.). — $C_{15}H_{33}N + H_3Fe(CN)_6 + H_2O$. Gelbe Krystalle. Leicht löslich (CH.). — $C_{15}H_{33}N + HCl + FeCl_3$. Gelbe Nadeln (SCHOLTZ, *Ar.* **247**, 539). — $2C_{15}H_{33}N + 2HCl + PtCl_4$. Prismen (SILVA).

Tetraisoamylammoniumhydroxyd $C_{20}H_{45}ON = (C_5H_{11})_4N \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Triisoamylamin und Isoamyljodid (A. W. HOFMANN, *A.* **79**, 24); ferner aus Isoamyljodid beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak (A. W. H.; MALBOT, *A. ch.* [6] **13**, 506). Das Jodid gibt mit Silberoxyd in Wasser die Ammoniumbase (A. W. H.). — Zerfließliche Masse; bildet ein krystallisiertes Hydrat (A. W. H.). — Salze. $C_{20}H_{44}N \cdot I$. Monoklin prismatisch (v. LANG, *J.* **1867**, 491; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 198). Schwer löslich in Wasser (A. W. H.). — $C_{20}H_{44}N \cdot O \cdot NO_2$. Krystallographische Bestimmung: v. L. — $2C_{20}H_{44}N \cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln (A. W. H.).

Oxymethyl-isoamylamin, Isoamylaminomethanol, Isoamylaminomethylalkohol $C_6H_{15}ON = C_5H_{11} \cdot NH \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus Isoamylamin und Formaldehydlösung (HENRY, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **28**, 365; *Bl.* [3] **13**, 157). — Flüssig. $D^{11,5}$: 0,8922.

Oxymethyl-diisoamylamin, Diisoamylaminomethanol, Diisoamylaminomethylalkohol $C_{11}H_{25}ON = (C_5H_{11})_2N \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus Diisoamylamin mit Formaldehydlösung (HENRY, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **28**, 374; *Bl.* [3] **13**, 158). — $D^{11,6}$: 0,8236.

Äthyliden-isoamylamin $C_7H_{15}N = C_5H_{11} \cdot N:CH \cdot CH_3$. *B.* Aus Acetaldehyd und Isoamylamin (DELÉPINE, *Bl.* [3] **29**, 1200). — Liefert bei der Einw. von Blausäure das Aminonitril $C_5H_{11} \cdot NH \cdot CH(CN) \cdot CH_3$.

Isoamyliden-isoamylamin $C_{10}H_{21}N = C_5H_{11}\cdot N:CH\cdot C_4H_9$. *B.* Aus N-Chlor-diisoamylamin und 1 Mol.-Gew. alkoh. Natronlauge (BERG, *C. r.* **114**, 483; *A. ch.* [7] **3**, 346). Aus Isovaleraldehyd und Isoamylamin (BE.). — Flüssig. Kp_{764}: 180,5° (BE.). $D_4^{18,9}$: 0,7724 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 390). $n_\alpha^{18,9}$: 1,42325; $n_D^{18,9}$: 1,42576; $n_\gamma^{18,9}$: 1,43676 (BR.).

Önanthyliden-isoamylamin $C_{12}H_{25}N = C_5H_{11}\cdot N:CH\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Aus Isoamylamin und Önanthol (H. SCHIFF, *A.* **140**, 93). — Gelbes Öl. Destilliert nicht unzersetzt (SCH.). — Ergibt beim Schütteln mit konz. Natriumdisulfitlösung eine in Blättchen krystallisierende, in Wasser sehr wenig lösliche Disulfitverbindung von der Zusammensetzung $C_5H_{11}\cdot NH\cdot CH(O\cdot SO_2Na)\cdot C_6H_{13}$ (HENRY, DEWAEL, *C.* **1904** II, 945).

Isoamylisocyanid, Isoamylcarbylamin $C_6H_{11}N = C_5H_{11}\cdot N:C<$. *B.* Aus Isoamylamin mit Chloroform und Ätzkali (A. W. HOFMANN, *A.* **146**, 109). Aus Isoamyljodid und Silbercyanid (GUILLEMARD, *A. ch.* [8] **14**, 415). — Kp: 137° (A. W. H.), 139—140° (G.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 948,15 Cal. (G.; vgl. LEMOULT, *C. r.* **148**, 1603). — $C_6H_{11}N + AgCN$. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1071,0 Cal. (G., *A. ch.* [8] **14**, 428).

Ameisensäure-isoamylamid, N-Isoamyl-formamid, Formylisoamylamin $C_6H_{13}ON = C_5H_{11}\cdot NH\cdot CHO$. *B.* Durch Kochen von Isoamylamin mit 77 %iger Ameisensäure (O. SCHMIDT, *Ph. Ch.* **58**, 515). — Kp_{10}: 123,5—124°; $D_4^{13,2}$: 0,9049; D_4^{20}: 0,9013; $n_D^{13,2}$: 1,44513; n_α^{20}: 1,43870; n_D^{20}: 1,44133; n_γ^{20}: 1,45298 (O. SCH., *B.* **36**, 2475; *Ph. Ch.* **58**, 523).

Ameisensäure-diisoamylamid, N.N-Diisoamyl-formamid, Formyldiisoamylamin $C_{11}H_{23}ON = (C_5H_{11})_2N\cdot CHO$. *B.* Aus Diisoamylamin durch Kochen mit 77 %iger Ameisensäure (O. SCHMIDT, *Ph. Ch.* **58**, 517). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{17}: 139—140°; Kp_{13}: 132° bis 132,6°; $D_4^{17,5}$: 0,8688; D_4^{20}: 0,8663; $n_D^{17,5}$: 1,44617; n_α^{20}: 1,44217; n_D^{20}: 1,44458; n_γ^{20}: 1,45598 (O. SCH., *B.* **36**, 2476; *Ph. Ch.* **58**, 517, 523).

Essigsäure-isoamylamid, N-Isoamyl-acetamid, Acetylisoamylamin $C_7H_{15}ON = C_5H_{11}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Acetylchlorid auf Isoamylamin in ätherischer Lösung (SLOSSON, *Am.* **29**, 311). — Öl. Kp: 230—232° (S.), 238° (PAAL, LOWITSCH, *B.* **30**, 879). — Chloroplatinat. Blaßgelb (S.).

Isovaleriansäure-diisoamylamid, N.N-Diisoamyl-isovaleramid, Isovaleryldiisoamylamin $C_{15}H_{31}ON = (C_5H_{11})_2N\cdot CO\cdot C_4H_9$. *B.* Aus Isovaleriansäureanhydrid und Diisoamylamin (LIEBRECHT, D. R. P. 129967; *C.* **1902** I, 959). Aus Isovaleriansäureester durch Erhitzen mit Diisoamylamin (L.). Aus Isovaleramid durch Erhitzen mit Diisoamylamin (L.). — Flüssigkeit von schwachem Geruch. Kp: 270—275°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser.

Oxalsäure-mono-isoamylamid, N-Isoamyl-oxamidsäure $C_7H_{13}O_3N = C_5H_{11}\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Das Isoamylaminsalz bildet sich als Nebenprodukt, wenn man Isoamylamin mit Wasser und Oxalsäurediäthylester schüttelt, neben N.N'-Diisoamyl-oxamid als Hauptprodukt; man gewinnt es aus den Mutterlaugen des letzteren durch Eindampfen und führt es mit $CaCl_2$ in das Calciumsalz über (BERG, *A. ch.* [7] **3**, 306). — $Ca(C_7H_{12}O_3N)_2 + H_2O$. Nadeln. — $Ca(C_7H_{12}O_3N)_2 + 2H_2O$. Tafeln. — Isoamylaminsalz $C_7H_{13}O_3N + C_5H_{11}\cdot NH_2 + 1H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in siedendem Wasser.

Oxalsäure-amid-isoamylamid, N-Isoamyl-oxamid $C_7H_{14}O_2N_2 = C_5H_{11}\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei der Oxydation von 2-Isobutyl-1-isoamyl-glyoxalin $\begin{matrix}CH\cdot N:C\cdot C_4H_9\\ CH—N\cdot C_5H_{11}\end{matrix}$ (Syst. No. 3468) mit Wasserstoffsuperoxydlösung (RADZISZEWSKI, SZUL, *B.* **17**, 1296). — Sublimiert leicht in Nadeln. F: 180—181°.

Oxalsäure-bis-isoamylamid, N.N'-Diisoamyl-oxamid $C_{12}H_{24}O_2N_2 = C_5H_{11}\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot C_5H_{11}$. *B.* Durch Schütteln von Isoamylamin mit Oxalsäurediäthylester und Wasser (BERG, *A. ch.* [7] **3**, 305). — Nadeln (aus Alkohol). F: 136° (B.), 128—129° (WALLACH, SCHULZE, *B.* **13**, 516).

Dithiooxalsäure-bis-isoamylamid, N.N'-Diisoamyl-dithiooxamid $C_{12}H_{24}N_2S_2 = C_5H_{11}\cdot NH\cdot CS\cdot CS\cdot NH\cdot C_5H_{11}$ bezw. $C_5H_{11}\cdot N:C(SH)\cdot C(SH):N\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Dithiooxamid (Bd. II, S. 565) durch Erwärmen mit Isoamylamin und Alkohol (WALLACH, *A.* **262**, 362). — Rote Prismen. F: 60°.

Kohlensäure-äthylester-isoamylamid, N-Isoamyl-carbamidsäure-äthylester, N-Isoamyl-urethan $C_8H_{17}O_2N = C_5H_{11}\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Isoamylamin und 1 Mol.-Gew. Chlorameisensäureäthylester in Äther unter Kühlung (CUSTER, *B.* **12**, 1329). Aus gleichmolekularen Mengen Isoamylamin und Chlorameisensäureäthylester mit Sodalösung unter Kühlung (O. SCHMIDT, *Ph. Ch.* **58**, 516). — Dickflüssiges bitterschmeckendes

Öl (C.). Kp: 218° (C.); Kp_{22}: 122—123°; Kp_{14}: 101—102° (O. Sch., *B.* **36**, 2476; *Ph. Ch.* **58**, 516). D_4^{20}: 0,9322; n_α^{20}: 1,43033; n_D^{20}: 1,43256; n_γ^{20}: 1,44285 (O. Schmidt, *B.* **36**, 2476; *Ph. Ch.* **58**, 523). — Isoamylurethan erzeugt Kopfschmerz und Brechreiz (O. Sch.).

N-Isoamyl-harnstoff $C_6H_{14}ON_2 = C_5H_{11}\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Isoamylisocyanat (S. 186) und NH_3 (Custer, *B.* **12**, 1330; vgl. Wurtz, *A.* **139**, 330). Aus Isoamylammoniumchlorid und Kaliumcyanat (Dixon, *Soc.* **67**, 564). — Strahlige Krystalle. F: 89—91° (C.), 92—93,5° (D.). Schwer löslich in Wasser (C.). — Das Nitrat ist schwer löslich in Wasser (C.).

N.N'-Diisoamyl-harnstoff $C_{11}H_{24}ON_2 = C_5H_{11}\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_5H_{11}$. *B.* Durch Kochen von Isoamylisocyanat mit Isoamylamin in Alkohol (Custer, *B.* **12**, 1331). — Nadeln. F: 37—39°. Kp: 270°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

N-Isoamyl-N'-isocapronyl-harnstoff $C_{12}H_{24}O_2N_2 = C_5H_{11}\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Isocapronamid (Bd. II, S. 329) mit Brom und Natronlauge (A. W. Hofmann, *B.* **15**, 758). — Blättchen. F: 94°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther.

Isoamylcyanamid $C_6H_{12}N_2 = C_5H_{11}\cdot NH\cdot CN$. *B.* Man gibt zu einer Lösung von Isoamylamin in Essigester eine konz. wäßr. Lösung von KCN und fügt nach dem Abkühlen auf 5—10° eine Lösung von Brom in Essigester hinzu (Mc Kee, *Am.* **36**, 212). — Öl.

N-Isoamyl-thioharnstoff $C_6H_{14}N_2S = C_5H_{11}\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus Isoamylammoniumchlorid und Kaliumrhodanid (Dixon, *Soc.* **67**, 559). — Monoklin prismatisch (Arzruni, *Ann. d. Physik* **152**, 284; *J.* **1874**, 798; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 557). F: 93° (A. W. Hofmann, *B.* **3**, 264).

N-Methyl-N'-isoamyl-thioharnstoff $C_7H_{16}N_2S = C_5H_{11}\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus Methylsenföl und Isoamylamin in Alkohol (Dixon, *Soc.* **63**, 323). — Krystalle (aus Alkohol). F: 75—76°.

N-Äthyl-N'-isoamyl-thioharnstoff $C_8H_{18}N_2S = C_5H_{11}\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylsenföl und Isoamylamin in Alkohol (D., *Soc.* **63**, 323). — Krystallinisch. F: 45—46°.

N-[d-sek.-Butyl]-N'-isoamyl-thioharnstoff $C_{10}H_{22}N_2S = C_5H_{11}\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus d-sek.-Butylsenföl und Isoamylamin in alkoh. Lösung (Urban, *Ar.* **242**, 61). — Gelbliche Krystallmasse. F: 43—44° (unscharf). $[\alpha]_D^{20}$: +21,16° (in n/8-alkoh. Lösung), +20,16° (in n/8-Chloroformlösung).

N.N'-Diisoamyl-thioharnstoff $C_{11}H_{24}N_2S = C_5H_{11}\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_5H_{11}$. *B.* Man kocht Isoamylamin mit Schwefelkohlenstoff in alkoh. Lösung, solange noch H_2S entweicht (Dixon, *Soc.* **63**, 322). — Prismen (aus Alkohol). F: 72—73°.

N-Isoamyl-dithiocarbamidsäure $C_6H_{13}NS_2 = C_5H_{11}\cdot NH\cdot CS\cdot SH$. *B.* Das Isoamylaminsalz entsteht beim Vermischen von CS_2 mit Isoamylamin und wasserfreiem Äther; es wird mit Salzsäure zerlegt (A. W. Hofmann, *J.* **1859**, 379). — Allmählich erstarrendes Öl (H.). — Isoamylaminsalz $C_5H_{13}N + C_6H_{13}NS_2$. Blättchen (H.). F: 108—109° (v. Braun, *B.* **35**, 822). Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Äther, leicht in Alkohol (H.).

N-Isoamyl-dithiocarbamidsäure-äthylester, N-Isoamyl-dithiourethan $C_8H_{17}NS_2 = C_5H_{11}\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Isoamylamin, Schwefelkohlenstoff und Äthyljodid (v. Braun, *B.* **35**, 3382). — Flüssig. Kp_{15}: 167—168°. Bleibt beim Erhitzen unter Druck unverändert.

N.N'-Diisoamyl-thiuramdisulfid $C_{12}H_{24}N_2S_4 = [C_5H_{11}\cdot NH\cdot CS\cdot S-]_2$. *B.* Aus eiskalter alkoh. Lösung von Isoamylamin und Schwefelkohlenstoff mit Jod (v. Braun, *B.* **35**, 822). — F: 61—62° (v. B., *B.* **35**, 822). — Zersetzt sich innerhalb weniger Wochen unter Bildung eines nach Isoamylsenföl riechenden Öles (v. B., *B.* **35**, 822). Liefert bei 100° neben beträchtlichen Mengen von N.N'-Diisoamyl-thioharnstoff Isoamylsenföl (v. B., *B.* **35**, 822). Liefert mit Allyljodid hauptsächlich ein Gemenge von Isoamylsenföl, Diallylsulfid, Diallyldisulfid und einer im Vakuum bei 115—130° siedenden Fraktion, die wahrscheinlich N.N'-Diisoamyl-S.S'-diallyl-isothiuramdisulfid darstellt (v. B., *B.* **36**, 2268).

N-Methyl-N-isoamyl-harnstoff $C_7H_{16}ON_2 = C_5H_{11}\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem Methylisoamylamin beim Erwärmen mit Kaliumcyanat in wäßr. Lösung (Stoermer, v. Lepel, *B.* **29**, 2119). — Schuppen (aus Benzol + Ligroin). F: 122°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und siedendem Benzol, schwer in Äther und Ligroin.

[ε-Brom-n-amyl]-isoamyl-cyanamid $C_{11}H_{21}N_2Br = C_5H_{11}\cdot N(CN)\cdot [CH_2]_4\cdot CH_2Br$. *B.* Aus 1-Isoamyl-piperidin und Bromcyan (v. Braun, *B.* **40**, 3928). — Nicht destillierbares, hellgefärbtes Öl. Löslich in Äther.

N.N-Diisoamyl-carbamidsäure-äthylester, N.N-Diisoamyl-urethan $C_{13}H_{27}O_2N = (C_5H_{11})_2N\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Diisoamylamin und Chlorameisensäureäthylester (Custer, *B.* **12**, 1334) in Gegenwart von Soda unter Kühlung (O. Schmidt, *Ph. Ch.* **58**, 518). — Öl. Erstarrt nicht bei —20° (C.). Kp: 246—247° (C.); Kp_{14}: 129—130° (O. Sch., *B.* **36**, 2477; *Ph. Ch.* **58**, 518, 524). D_4^{20}: 0,8835; $D_4^{22,8}$: 0,88038; n_α^{20}: 1,43169; n_D^{20}: 1,43398; n_γ^{20}: 1,44415 (O. Sch.).

N.N-Diisoamyl-harnstoff $C_{11}H_{24}ON_2 = (C_5H_{11})_2N\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus schwefelsaurem Diisoamylamin und KCNO durch Erwärmen in wäßr. Lösung (Mc Kee, *Am.* **42**, 17). Aus O-Methyl-N.N-diisoamyl-isoharnstoff $(C_5H_{11})_2N\cdot C(O\cdot CH_3):NH$ beim Erwärmen mit Salzsäure (Mc Kee). — Öl. — Oxalat $2C_{11}H_{24}ON_2 + H_2C_2O_4$. Vierseitige Prismen. Schmilzt bei 102,5° unter Gasentwicklung.

N.N.N'-Triisoamyl-harnstoff $C_{16}H_{34}ON_2 = (C_5H_{11})_2N\cdot CO\cdot NH\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Isoamylisocyanat und Diisoamylamin (Custer, *B.* **12**, 1331). — Zähe Flüssigkeit. Kp: 260°.

N.N.N'.N'-Tetraisoamyl-harnstoff $C_{21}H_{44}ON_2 = (C_5H_{11})_2N\cdot CO\cdot N(C_5H_{11})_2$. *B.* Bei der Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf eine äther. Lösung von Diisoamylamin; man fraktioniert das Reaktionsprodukt (Custer, *B.* **12**, 1332). — Dickflüssiges Öl von unangenehmem Geruch. Kp: 240—241°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

O-Methyl-N.N-diisoamyl-isoharnstoff $C_{12}H_{26}ON_2 = (C_5H_{11})_2N\cdot C(O\cdot CH_3):NH$. *B.* Aus methylalkoh. Natriummethylat und Diisoamylcyanamid (Mc Kee, *Am.* **42**, 17). — Öl. Kp_7: 125°; Kp_{12}: 133°; Kp_{30}: 153°. D_{15}^{18}: 0,8860. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, löslich in 1500 Tln. Wasser bei 15°. — Gibt beim Erhitzen mit wäßr. Salzsäure N.N-Diisoamyl-harnstoff und Methylchlorid. — $C_{12}H_{26}ON_2 + HCl$. Schmilzt bei 104° unter Gasentwicklung. Geht beim Erhitzen und langsamer bei Zimmertemperatur unter Abspaltung von Methylchlorid in N.N-Diisoamyl-harnstoff über.

O-Äthyl-N.N-diisoamyl-isoharnstoff $C_{13}H_{28}ON_2 = (C_5H_{11})_2N\cdot C(O\cdot C_2H_5):NH$. *B.* Aus alkoh. Natriumäthylat und Diisoamylcyanamid (Mc Kee, *Am.* **42**, 17). — Öl. Kp_{28}: 158°. — Geht beim Erhitzen mit Salzsäure in N.N-Diisoamyl-harnstoff über. — $C_{13}H_{28}ON_2 + HCl$. Nadeln. Schmilzt bei 125° unter Entwicklung von Methylchlorid. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Ligroin.

Diisoamylcyanamid $C_{11}H_{22}N_2 = (C_5H_{11})_2N\cdot CN$. *B.* Aus Bromcyan und Diisoamylamin in Äther (Wallach, *B.* **32**, 1873). Aus N-Chlor-diisoamylamin und Kaliumcyanid (Berg, *Bl.* [3] **7**, 547; *A. ch.* [7] **3**, 356). Aus Diisoamylamin mit Kaliumcyanidlösung und Brom (Mc Kee, *Am.* **36**, 210). — Flüssig. Erstarrt bei —50° (Be.). Kp_{20}: 144° (Be.); Kp_{14}: 134° (Mc Kee); Kp_{10}: 130—132° (W.). $D_4^{23,7}$: 0,8461 (Brühl, *Ph. Ch.* **16**, 218). $n_\alpha^{23,7}$: 1,43691; $n_D^{23,7}$: 1,43915; $n_\gamma^{23,7}$: 1,44938 (Br.).

N.N-Diisoamyl-thiocarbamidsäure-chlorid $C_{11}H_{22}NClS = (C_5H_{11})_2N\cdot CSCl$. *B.* Aus Diisoamylamin mit Thiophosgen (Billeter, *B.* **26**, 1686; vgl. B., *B.* **20**, 1629). — Flüssig. Kp_{16}: 165—170°.

N.N-Diisoamyl-thioharnstoff $C_{11}H_{24}N_2S = (C_5H_{11})_2N\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus Diisoamylcyanamid und H_2S in alkoh. Ammoniak (Wallach, *B.* **32**, 1874). — F: 63—64°.

N-[d-sek.-Butyl]-N'.N'-diisoamyl-thioharnstoff $C_{15}H_{32}N_2S = (C_5H_{11})_2N\cdot CS\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus d-sek.-Butylsenföl und Diisoamylamin in Alkohol (Urban, *Ar.* **242**, 61). — Öl. $[\alpha]_D^{20}$: +31,13° (in n/8-alkoh. Lösung), +22,32° (in n/8-Chloroformlösung).

N.N-Diisoamyl-selenharnstoff $C_{11}H_{24}N_2Se = (C_5H_{11})_2N\cdot CSe\cdot NH_2$. *B.* Aus Kaliumselenocyanat und Diisoamylammoniumchlorid (Spica, Carrara, *G.* **21** I, 424). — Schuppen, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Schmilzt bei 171—172° unter Zers.

Isocyansäure-isoamylester, Isoamylisocyanat, Isoamylcarbonimid $C_6H_{11}ON = C_5H_{11}\cdot N:CO$. *B.* Durch Destillation von 2 Tln. isoamylschwefelsaurem Kalium mit 1 Tl. Kaliumcyanat (Wurtz, *J.* **1849**, 428). Durch Destillation von Isoamylcarbamidsäureäthylester mit P_2O_5 (Custer, *B.* **12**, 1329). — Kp: 134—135° (C.). Leichter als Wasser und darin unlöslich (C.). — Wird von einer äther. Triäthylphosphinlösung zu Triisoamylisocyanurat polymerisiert (C.). Liefert mit konz. Salzsäure Isoamylammoniumchlorid (C.). Gibt mit NH_3 Isoamylharnstoff (C.), mit kochendem Alkohol Isoamylcarbamidsäureäthylester (C.).

Isoamylisothiocyanat, Isoamylsenföl $C_6H_{11}NS = C_5H_{11}\cdot N:CS$. *B.* Durch Einw. von CS_2 auf Isoamylamin und Kochen des entstandenen isoamyldithiocarbamidsauren Isoamylamins mit Quecksilberchloridlösung (A. W. Hofmann, *B.* **1**, 173). — Flüssig. Kp: 183—184° (H.), 182° (korr.) (Buff, *B.* **1**, 206). D^0: 0,9575; D^{17}: 0,9419; D^{182}: 0,7875 (B.).

Dithiokohlensäure-dimethylester-isoamylimid $C_8H_{17}NS_2 = C_5H_{11}\cdot N:C(S\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von 2 Mol.-Gew. CH_3I auf das Reaktionsprodukt aus 2 Mol.-Gew. Isoamylamin und 1 Mol.-Gew. CS_2 in Alkohol (Delépine, *C. r.* **134**, 108; *Bl.* [3] **27**, 58, 63). — Flüssig. Kp: 242—245°. D_4^0: 1,0137; D_4^{16}: 1,0008. — $2C_8H_{17}NS_2 + 2HCl + PtCl_4$. F: 146°.

Dithiokohlensäure-diäthylester-isoamylimid $C_{10}H_{21}NS_2 = C_5H_{11}\cdot N:C(S\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von 2 Mol.-Gew. C_2H_5I auf das Reaktionsprodukt aus 2 Mol.-Gew. Isoamylamin und 1 Mol.-Gew. CS_2 in Alkohol (Del., *C. r.* **134**, 108; *Bl.* [3] **27**, 58, 63). — Flüssig. Kp: 260°; Kp_{77}: 175—180°. D_4^0: 0,97906; D_4^{18}: 0,9648. — $2C_{10}H_{21}NS_2 + 2HCl + PtCl_4$. F: 123°.

Unterchlorigsäure-isoamylamid, N-Chlor-isoamylamin, Isoamylchloramin $C_5H_{12}NCl = C_5H_{11}\cdot NHCl$. *B.* Beim Versetzen von (neutralem) salzsaurem Isoamylamin mit 1 Mol.-Gew. einer neutralen Natriumhypochloritlösung (BERG, *Bl.* [3] **3**, 687; *A. ch.* [7] **3**, 326). — Unangenehm riechendes Öl. D^0: 0,968. — Zersetzt sich schnell unter Bildung von salzsaurem Isoamylamin. Verdünnte Säuren bewirken Spaltung in Isoamylaminsalz und Isoamyl-dichloramin.

Unterchlorigsäure-äthylisoamylamid, N-Chlor-äthylisoamylamin, Äthylisoamylchloramin $C_7H_{16}NCl = C_5H_{11}\cdot NCl\cdot C_2H_5$. *B.* Aus salzsaurem Äthylisoamylamin und Natriumhypochloritlösung (BERG, *Bl.* [3] **17**, 298). — Bleibt bei -50^0 flüssig. Kp_{37}: 72°. D^0: 0,919. — Bei der Destillation mit Salzsäure werden Isovaleraldehyd, Acetaldehyd, Isoamylamin und Äthylamin gebildet.

Unterchlorigsäure-diisoamylamid, N-Chlor-diisoamylamin, Diisoamylchloramin $C_{10}H_{22}NCl = (C_5H_{11})_2NCl$. *B.* Aus salzsaurem Diisoamylamin und 1 Mol.-Gew. Natriumhypochloritlösung (BERG, *Bl.* [3] **3**, 689; *A. ch.* [7] **3**, 327). — Erstarrt bei -20^0; Kp_{12}: 89°; D^0: 0,897 (B., *Bl.* [3] **3**, 689; *A. ch.* [7] **3**, 327). — Gibt mit alkoh. Natronlauge Isoamylidenisoamylamin $C_5H_{11}\cdot N:C_5H_{10}$ (B., *C. r.* **114**, 483; *A. ch.* [7] **3**, 346). Liefert mit Kaliumcyanidlösung Diisoamylcyanamid (B., *C. r.* **114**, 484; *A. ch.* [7] **3**, 356).

N-Chlor-N-isoamyl-acetamid, N-Chlor-acetylisoamylamin $C_7H_{14}ONCl = C_5H_{11}\cdot NCl\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetylisoamylamin und unterchloriger Säure (STIEGLITZ, SLOSSON, *B.* **34**, 1615; *Am.* **29**, 311). Durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf N-Chlor-isoamylamin in Eisessig (ST., SL.). — Scharf riechendes Öl. Nicht unzersetzt destillierbar. Ziemlich beständig gegen warmes Wasser und Eisessig.

N.N-Dichlor-isoamylamin, Isoamyldichloramin $C_5H_{11}NCl_2 = C_5H_{11}\cdot NCl_2$. *B.* Beim Destillieren von salzsaurem Isoamylamin mit einem großen Überschuß von Chlorkalk (mit Wasser zu einem Brei angerührt) (BERG, *Bl.* [3] **3**, 688; *A. ch.* [7] **3**, 326). — Goldgelbes, heftig riechendes Öl. Kp_{36}: 65°; Kp_{22}: 58°; Kp_{14}: 49°; D^0: 1,063; D^{15}: ca. 1 (BE.). $D_4^{25,7}$: 1,0273 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 216). $n_\alpha^{25,7}$: 1,44110; $n_D^{25,7}$: 1,44381; $n_\gamma^{25,7}$: 1,45611 (BR.). — Viel beständiger als N-Chlor-isoamylamin; wird von kalten, verd. Säuren nicht angegriffen (BE.).

N.N-Dibrom-isoamylamin, Isoamyldibromamin $C_5H_{11}NBr_2 = C_5H_{11}\cdot NBr_2$. *B.* Aus Isoamylamin und N-Brom-acetamid (SELIWANOW, *B.* **26**, 426). — Rotbraunes Öl. — Zersetzt sich beim Destillieren mit Wasserdampf. Reagiert bei Gegenwart von Wasser wie unterbromige Säure.

Schwefelsäure-mono-isoamylamid, Isoamylamin-N-sulfonsäure, N-Isoamylsulfamidsäure $C_5H_{13}O_3NS = C_5H_{11}\cdot NH\cdot SO_3H$. *B.* Das Isoamylaminsalz entsteht bei 3—4-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Sulfamidsäure mit 6 Tln. Isoamylamin auf 105° im Rohr (PAAL, JÄNICKE, *B.* **28**, 3166). — Isoamylaminsalz $C_5H_{13}O_3NS + C_5H_{11}\cdot NH_2$. Blättchen. F: 110°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Schwefelsäure-mono-diisoamylamid, Diisoamylamin-N-sulfonsäure, N.N-Diisoamyl-sulfamidsäure $C_{10}H_{23}O_3NS = (C_5H_{11})_2N\cdot SO_3H$. *B.* Aus (2 Mol.-Gew.) Diisoamylamin, gelöst in Chloroform und (1 Mol.-Gew.) Chlorsulfonsäure (W. TRAUBE, *B.* **24**, 363). — Krystallinisch. F: 98°. Etwas löslich in heißem Wasser, leichter in Alkohol. — Wird bei kurzem Kochen mit Wasser oder Säuren nicht zersetzt.

Salpetrigsäure-methylisoamylamid, N-Nitroso-methylisoamylamin, Methylisoamylnitrosamin $C_6H_{14}ON_2 = C_5H_{11}\cdot N(NO)\cdot CH_3$. *B.* Aus salzsaurem Methylisoamylamin mit $NaNO_2$ in Wasser unter Zusatz von etwas Schwefelsäure (STOERMER, v. LEPEL, *B.* **29**, 2120). — Gelbes Öl. Kp: 206°. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

N-Nitroso-äthylisoamylamin, Äthylisoamylnitrosamin $C_7H_{16}ON_2 = C_5H_{11}\cdot N(NO)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus rohem salzsaurem Äthylisoamylamin mit Natriumnitrit in Wasser (DURAND, *Bl.* [3] **17**, 406). — Dicke goldgelbe Flüssigkeit. Riecht gleichzeitig nach Amylverbindungen und nach Pfefferminze. Kp_{85}: 144°. Leicht löslich in Wasser.

N-Nitroso-diisoamylamin, Diisoamylnitrosamin $C_{10}H_{22}ON_2 = (C_5H_{11})_2N\cdot NO$. *B.* Aus Diisoamylamin in Eisessiglösung mit konz. Kaliumnitritlösung (O. SCHMIDT, *Ph. Ch.* **58**, 518). Aus Diisoamylamin und Nitrosylchlorid unter Kühlung (SSOLONINA, Ж. **30**, 449; *C.* **1898** II, 888). — Gelbes Öl. Kp_{20-25}: 137—138° (Ss.); Kp_{19}: 137—137,5°; Kp_{14}: 131,6° bis 132°; $D^{16,4}$: 0,88720; D_4^{20}: 0,8839; n_α^{20}: 1,44534; n_D^{20}: 1,44811; n_γ^{20}: 1,46068 (O. SCH., *B.* **36**, 2477; *Ph. Ch.* **58**, 525). Leicht löslich in Salzsäure, schwer in kaltem Wasser (Ss.).

N-Nitroso-isoamylacetamid, N-Nitroso-N-acetyl-isoamylamin $C_7H_{14}O_2N_2 = C_5H_{11}\cdot N(NO)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Essigsäureisoamylamid und salpetriger Säure in Eisessiglösung (PAAL, LOWITSCH, *B.* **30**, 879). — Gelbes Öl.

Salpetersäure-isoamylamid, N-Nitro-isoamylamin $C_5H_{12}O_2N_2 = C_5H_{11}\cdot NH\cdot NO_2$ s. **Isoamylnitramin,** Syst. No. 395.

Phosphorsäure-dichlorid-diisoamylamid, „Diisoamylamin-N-oxychlorphosphin" $C_{10}H_{22}ONCl_2P = (C_5H_{11})_2N \cdot POCl_2$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Diisoamylamin und 1 Mol.-Gew. $POCl_3$ in Äther (MICHAELIS, LUXEMBOURG, *B.* **29**, 713). — Öl. Kp_{12}: 150°. D^{13}: 1,0804.

Thiophosphorsäure-dichlorid-diisoamylamid, „Diisoamylamin-N-sulfochlorphosphin" $C_{10}H_{22}NCl_2SP = (C_5H_{11})_2N \cdot PSCl_2$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Diisoamylamin und 1 Mol.-Gew. $PSCl_3$ bei 100—120° (MICHAELIS, LUXEMBOURG, *B.* **29**, 715). — Goldgelbes Öl. Kp_{10}: 160—163°. D^{15}: 1,0288.

8. ***1-Amino-2.2-dimethyl-propan, α-Amino-β.β-dimethyl-propan, [tert.-Butylcarbin]-amin, [tert.-Butyl-methyl]-amin*** $C_5H_{13}N = (CH_3)_3C \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus Trimethylacetonitril, gelöst in 10 Tln. absol. Alkohol, durch Natrium (FREUND, LENZE, *B.* **23**, 2867; **24**, 2156; TISSIER, *A. ch.* [6] **29**, 373). Neben wenig tert. Butylcarbinol aus Trimethylessigsäureamid durch Reduktion mit Natrium in Äthylalkohol oder sek. Octylalkohol (SCHEUBLE, LOEBL, *M.* **25**, 1095). — Flüssig. Kp: 82—83° (F., LE.), 81—82° (T.). — Liefert mit salpetriger Säure Dimethyläthylcarbinol (F., LE.; T., *A. ch.* [6] **29**, 335). — $C_5H_{13}N + HCl$ (F., LE.). — $C_5H_{13}N + HCl + AuCl_3$. Citronengelbe Nadeln (F., LE.). — $2C_5H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen (F., LE.).

Oxalsäure-bis-[(tert.-butyl-methyl)-amid], N.N'-Bis-[tert.-butyl-methyl]-oxamid $C_{12}H_{24}O_2N_2 = (CH_3)_3C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_3$. *B.* Beim Kochen von [tert.-Butylcarbin]-amin mit Oxalsäurediäthylester in Äther (FREUND, LENZE, *B.* **23**, 2868; **24**, 2159). — Nadeln (aus Alkohol). F: 165°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

N-[tert.-Butyl-methyl]-harnstoff $C_6H_{14}ON_2 = (CH_3)_3C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem [tert.-Butylcarbin]-amin und Kaliumcyanat beim Eindampfen der wäßr. Lösung (FREUND, LENZE, *B.* **23**, 2867; **24**, 2157). — Nädelchen (aus Äther). F: 145°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Wasser und Äther, unlöslich in Ligroin.

6. Amine $C_6H_{15}N$.

1. ***1-Amino-hexan, α-Amino-hexan, prim. n-Hexylamin*** $C_6H_{15}N = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von 1-Nitro-hexan mit Eisenfeile und Essigsäure (WORSTALL, *Am.* **21**, 221). Man behandelt Methyl-n-hexyl-ketoxim mit PCl_5 (und Äther) und dann mit Wasser und kocht das in der Ätherschicht befindliche Acetyl-n-hexylamin mit Kalilauge (HANTZSCH, *B.* **24**, 4021). — *Darst.* Man behandelt 1 Mol.-Gew. Önanthsäureamid in alkalischer Lösung (4 Mol.-Gew. Alkali in 5%iger Lösung) mit 1 Mol.-Gew. Brom (FRENTZEL, *B.* **16**, 744; vgl. A. W. HOFMANN, *B.* **15**, 771). — Flüssig. Kp: 128—130° (A. W. Ho.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1026,1 Cal. (LEMOULT, *C. r.* **143**, 747; *A. ch.* [8] **10**, 408).

Tri-n-hexyl-amin $C_{18}H_{39}N = (CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2)_3N$. *B.* Bei der Destillation von Önantholammoniumdisulfit mit 3 Tln. Calciumoxyd und 1 Tl. Calciumhydroxyd (PETERSEN, GÖSSMANN, *A.* **101**, 310; P., *A.* **102**, 312). Beim Erhitzen von Önantholammoniumdisulfit im Druckrohr auf 260—270° (P., *A.* **102**, 313). — Kp: 260° (P., G.). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (P., G.). — Verbindet sich mit Äthyljodid zu Äthyltrihexylammoniumjodid (P., G.; P.). — $C_{18}H_{39}N + HCl$. In Wasser schwer löslich, leicht in Alkohol und Äther (P.). — $2C_{18}H_{39}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe oder orangerote Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwerer in absol. Alkohol, fast unlöslich in Äther (P., G.; P.).

Äthyl-tri-n-hexyl-ammoniumjodid $C_{20}H_{44}NI = (CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2)_3N(C_2H_5)I$. *B.* Aus Tri-n-hexyl-amin und Äthyljodid bei 100° im Druckrohr (PETERSEN, GÖSSMANN, *A.* **101**, 313; P., *A.* **102**, 313). — Flüssig. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Kohlensäure-äthylester-n-hexylamid, N-n-Hexyl-carbamidsäure-äthylester, N-n-Hexyl-urethan $C_9H_{19}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus n-Hexylamin und Chlorameisensäureäthylester in Äther unter Eiskühlung (VAN ERP, *R.* **14**, 39). — Flüssig. Kp: 232—234°; Kp_{55}: 154° (VAN E.). D^{15}: 0,9231 (VAN E.); $D_4^{26,8}$: 0,9226 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 390). $n_\alpha^{26,8}$: 1,43176; $n_D^{26,8}$: 1,43412; $n_\gamma^{26,8}$: 1,44416 (B.).

N-n-Hexyl-harnstoff $C_7H_{16}ON_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus n-Hexylammoniumchlorid und Kaliumcyanat (NORSTEDT, WAHLFORSS, *B.* **25** Ref., 637). — Dünne Blätter. F: 109,5°.

N-n-Hexyl-N'-önanthoyl-harnstoff $C_{14}H_{28}O_2N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Önanthsäureamid und 1 Mol.-Gew. Brom mit Alkalilauge (A. W. HOFMANN, *B.* **15**, 759). — Blätter. F: 97°.

N-n-Hexyl-thioharnstoff $C_7H_{16}N_2S = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus n-Hexyl-senföl mit alkoh. Ammoniak (FRENTZEL, *B.* **16**, 746). — Blättchen (aus Alkohol). F: 83°.

N-[d-sek.-Butyl]-N'-n-hexyl-thioharnstoff $C_{11}H_{24}N_2S = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus d-sek.-Butylsenföl und n-Hexylamin in kaltem Alkohol (URBAN, *Ar.* **242**, 61). — Öl. $[\alpha]_D^{20}$: +14,8° (in $^n/_8$-alkoh. Lösung), +14,4° (in $^n/_8$-Chloroformlösung).

N.N'-Di-n-hexyl-thioharnstoff $C_{13}H_{28}N_2S = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Aus n-hexyldithiocarbamidsaurem n-Hexylamin, welches aus CS_2 und n-Hexylamin als strahlig krystallinische Substanz entsteht, durch Erhitzen bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwicklung (FRENTZEL, *B.* **16**, 746). — Blättchen (aus Alkohol). F: 40°.

Isocyansäure-n-hexylester, n-Hexylisocyanat, n-Hexylcarbonimid $C_7H_{13}ON = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CH_2\cdot N:CO$. *B.* Aus Önanthsäurechlorid und Natriumazid in Benzol beim Anwärmen auf 50—60° (SCHROETER, *B.* **42**, 3358). — Kp: 163—164°.

n-Hexylisothiocyanat, n-Hexylsenföl $C_7H_{13}NS = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CH_2\cdot N:CS$. *B.* Das aus CS_2 und n-Hexylamin erhaltene hexyldithiocarbamidsaure n-Hexylamin gibt mit Kupfersulfat n-hexyl-dithiocarbamidsaures Kupfer; dieses wird mit Wasserdampf destilliert (FRENTZEL, *B.* **16**, 746). — Öl, dessen Geruch an Rettich erinnert. Kp: 212°.

Salpetersäure-n-hexylamid, N-Nitro-n-hexylamin $C_6H_{14}O_2N_2 = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot NO_2$ s. **n-Hexylnitramin**, Syst. No. 395.

N-Nitro-N-n-hexyl-carbamidsäure-äthylester $C_9H_{18}O_4N_2 = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CH_2\cdot N(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Nitrieren von n-Hexylcarbamidsäureäthylester (VAN ERP, *R.* **14**, 40). — Erstarrt bei —60° und schmilzt bei —50° bis —40°. Siedet auch im Vakuum nicht unzersetzt. Flüchtig mit Wasserdämpfen. D^{15}: 1,062.

5-Chlor-1-dimethylamino-hexan, Dimethyl-[ε-chlor-n-hexyl]-amin $C_8H_{18}NCl = CH_3\cdot CHCl\cdot[CH_2]_3\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Einleiten von HCl in geschmolzenes salzsaures 6-Dimethylamino-hexen-(1) bei 160—180° (MERLING, *A.* **264**, 338). — Die freie Base ist ölig, mit Wasserdämpfen flüchtig. Sie wandelt sich bei 120° in N-Methyl-α-pipekolin-chlormethylat $CH_2<\begin{matrix}CH_2\cdot CH(CH_3)\\CH_2\cdot CH_2 —\end{matrix}>N(CH_3)_2Cl$ um.

6-Chlor-1-amino-hexan, ζ-Chlor-α-amino-hexan, ζ-Chlor-n-hexylamin $C_6H_{14}NCl = CH_2Cl\cdot[CH_2]_4\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Destillation der aus N.N'-Dibenzoyl-hexamethylendiamin und PCl_5 entstehenden Verbindung $C_6H_5\cdot CCl:N\cdot[CH_2]_6\cdot N:CCl\cdot C_6H_5$ im Vakuum, Behandeln des Produktes mit Wasserdampf, Reinigen des Rückstandes in Form der Chlorcalcium-Doppelverbindung, Zerlegen der letzteren mit Wasser und Verseifen der so gewonnenen öligen Benzoylverbindung durch 5-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150° (v. BRAUN, MÜLLER, *B.* **38**, 2345). Durch 8-stdg. Erwärmen von ζ-Phenoxy-hexylamin mit der 4-fachen Menge konz. Salzsäure auf 90° (v. B., STEINDORFF, *B.* **38**, 3088). — Schwach basisch riechendes Öl. Geht beim Erwärmen für sich oder in wäßr. Lösung langsam in Hexamethylenimin $\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>NH$ (Syst. No. 3040) und in eine Verbindung $(C_6H_{13}N)_x$ (s. u. bei ζ-Brom-hexylamin) über (v. B., ST.). — Hydrochlorid. Äußerst hygroskopische Krystallmasse. F: 115—120° (v. B., ST.). — $C_6H_{14}NCl + HCl + AuCl_3$. Blättchen. F: 87°. Leicht löslich in heißem Wasser (v. B., ST.). — $2C_6H_{14}NCl + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln oder Schuppen. F: 214°. Ziemlich schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (v. B., M.; v. B., ST.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

6-Brom-1-amino-hexan, ζ-Brom-α-amino-hexan, ζ-Brom-n-hexylamin $C_6H_{14}NBr = CH_2Br\cdot[CH_2]_4\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Lösen von ζ-Phenoxy-n-hexylamin in der 4-fachen Menge bei 0° gesättigter wäßr. Bromwasserstoffsäure und mehrstdg. Erwärmen auf 80° (v. BRAUN, STEINDORFF, *B.* **38**, 3089). — Schwach basisch riechendes Öl. Geht beim Erwärmen für sich oder bei Gegenwart von Wasser rasch in Hexamethylenimin (Syst. No. 3040) und eine Verbindung $(C_6H_{13}N)_x$ (s. u.) über. — Pikrat s. Syst. No. 523.

Verbindung $(C_6H_{13}N)_x$ [x = 2 ?]. *B.* Beim Erwärmen von ζ-Chlor- oder ζ-Brom-hexylamin für sich oder bei Gegenwart von Wasser; man destilliert nach Zusatz von Alkali Hexamethylenimin mit Wasserdampf über; die Verbindung $(C_6H_{13}N)_x$ hinterbleibt im Rückstand (v. BRAUN, STEINDORFF, *B.* **38**, 3090, 3093). — Flocken (aus Chloroform + Äther), die sich an der Luft in eine klebrige wachsartige Masse verwandeln. Auch im Vakuum nicht unzersetzt destillierbar. Bildet mit Säuren gummiartige oder ölige Salze. — $(2C_6H_{13}N + 2HCl + PtCl_4)_x$. F: 228°. Sehr wenig löslich in heißem Wasser.

Verbindung $(C_8H_{19}ON)_x = [C_6H_{12}N(CH_3)_2\cdot OH]_x$. *B.* Das Jodid entsteht bei der erschöpfenden Methylierung der Verbindung $(C_6H_{13}N)_x$ mit Methyljodid und Alkalilauge

(v. BRAUN, STEINDORFF, *B.* **38**, 3094). — Jodid. Schweres Öl, klar löslich in Wasser. — Chloroplatinat $(2C_8H_{18}N\cdot Cl + PtCl_4)_x$. F: 255° (Zers.). Sehr wenig löslich in Wasser.

2. ***2-Amino-hexan, β-Amino-hexan, [Methylbutylcarbin]-amin*** $C_6H_{15}N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH_2$ (vgl. auch No. 4 und 5). *B.* Aus 2-Nitro-hexan mit Zinkstaub und alkoh. Essigsäure (KONOWALOW, *C. r.* **114**, 27; Ж. **25**, 480). Durch Reduktion von Methylbutylketoxim (KISHNER, Ж. **31**, 1035; *C.* **1900** I, 957). — Flüssig. Kp: 116° bis 118° (Ko.), 117—118° (KI.). D_0^{20}: 0,7534 (KI.).

5-Chlor-2-amino-hexan, ε-Chlor-β-amino-hexan $C_6H_{14}NCl = CH_3\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff (schließlich bei 130°) in 5-Amino-hexen-(1) $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH_2$ (MERLING, *A.* **264**, 327). — Öl. — Wandelt sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade in salzsaures 2.5-Dimethylpyrrolidin um. — $2C_6H_{14}NCl + 2HCl + PtCl_4$. Blaßgelber krystallinischer Niederschlag.

5-Chlor-2-dimethylamino-hexan $C_8H_{18}NCl = CH_3\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in salzsaures 5-Dimethylamino-hexen-(1) bei 130—140° (MERLING, *A.* **264**, 332). — Öl. — Wandelt sich bei 100° in das Chlormethylat des 1.2.5-Trimethyl-pyrrolidins um. — $C_8H_{18}NCl + HCl + AuCl_3$. Goldgelber pulveriger Niederschlag. F: 76—77°. — $2C_8H_{18}NCl + 2HCl + PtCl_4$. Fahlgelber Niederschlag. F: 91—93°.

3. ***3-Amino-hexan, γ-Amino-hexan, [Äthylpropylcarbin]-amin*** $C_6H_{15}N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot NH_2$ (vgl. auch No. 4 und 5). *B.* Bei der Oxydation von N-Propyl-N-[äthylpropylcarbin]-hydroxylamin $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot OH$ mit $CuSO_4$, neben anderen Produkten (BEWAD, Ж. **32**, 518; *J. pr.* [2] **63**, 230). — Flüssig. Kp: ca. 130°. — $C_6H_{15}N + HCl$. F: 227—229°. — $2C_6H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. F: 190—200°.

Propyl-[äthylpropylcarbin]-amin $C_9H_{21}N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion von N-Propyl-N-[äthylpropylcarbin]-hydroxylamin $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot OH$ mit Zink + Schwefelsäure oder bei der Oxydation derselben Verbindung mit $CuSO_4$, neben anderen Produkten (BEWAD, Ж. **32**, 518; *J. pr.* [2] **63**, 229). — Flüssig. Kp: 163—165°. — $C_9H_{21}N + HCl$. F: 118,5—119,5°. — $2C_9H_{21}N + 2HCl + PtCl_4$. F: 142—143°.

4. ***Sek. Hexylamin*** $C_6H_{15}N = C_6H_{13}\cdot NH_2$ ***aus Mannit-Hexyljodid*** (möglicherweise Gemisch von 2-Amino-hexan und 3-Amino-hexan). *B.* Durch Behandlung von sek. Hexyljodid aus Mannit (Bd. I, S. 146) mit alkoh. Ammoniak bei 100° (UPPENKAMP, *B.* **8**, 56; JAHN, *M.* **3**, 170), neben Hexen und Polyhexenen (J.). Aus sek. Hexylsenföl (s. u.) beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure (U., *B.* **8**, 56). — Flüssig. Kp: 116° (korr.); D: 0,7638 (U.). — $2C_6H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen (aus heißem Wasser) (J.).

N-[sek.-Hexyl]-harnstoff $C_7H_{16}ON_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ oder $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man erwärmt sek. Hexyljodid aus Mannit (Bd. I, S. 146) mit Silbercyanat auf 50—60° und behandelt das Destillat mit Ammoniak (CHYDENIUS, *C. r.* **64**, 975; *J.* **1867**, 497). — Nadeln. F: 127°. Siedet unter teilweiser Zers. bei 220°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther.

Sek. Hexylisothiocyanat, sek. Hexylsenföl $C_7H_{13}NS = C_6H_{13}\cdot N:CS$ (möglicherweise Gemisch von $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot N:CS$ und $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot N:CS$). *B.* Durch Einw. von CS_2 auf rohes sek. Hexylamin (s. o.) und Behandlung des Reaktionsprodukts mit $HgCl_2$ (UPPENKAMP, *B.* **8**, 56). — Flüssig. Kp: 197—198°. D: 0,9253.

5. ***Hexylamin*** $C_6H_{15}N = C_6H_{13}\cdot NH_2$ ***aus Petroleum-Hexylchlorid*** (vielleicht Gemisch isomerer Aminohexane). *B.* Man chloriert Petroleum-Hexan zu Hexylchlorid und erhitzt dieses mit alkoh. Ammoniak auf 100° (PELOUZE, CAHOURS, *J.* **1863**, 527). — Flüssig. Kp: 125—128°. D^{17}: 0,768. — $C_6H_{15}N + HCl$. Blättchen. — $2C_6H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Schuppen.

Dihexylamin $C_{12}H_{27}N = (C_6H_{13})_2NH$. *B.* Aus Petroleum-Hexylchlorid und alkoh. Ammoniak (PELOUZE, CAHOURS, *J.* **1863**, 528). — Flüssig. Kp: 190—195°.

Isocyansäure-hexylester, Hexylisocyanat, Hexylcarbonimid $C_7H_{13}ON = C_6H_{13}\cdot N:CO$. *B.* Durch Einw. von Silbercyanat auf das Hexyljodid aus Petroleum-Hexylchlorid (Bd. I, S. 147, Z. 4 v. o.) (CAHOURS, PELOUZE, *J.* **1863**, 526). — Flüssig. Siedet oberhalb 100°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther.

6. ***1-Amino-2-methyl-pentan, α-Amino-β-methyl-pentan*** $C_6H_{15}N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH_2$.

4-Chlor-1-dimethylamino-2-methyl-pentan $C_8H_{18}NCl = CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Einleiten von trocknem HCl in geschmolzenes salzsaures 1-Dimethylamino-2-methyl-penten-(4) bis zur Gewichtskonstanz (JACOBI, MERLING, *A.* **278**, 8). — Natronlauge scheidet aus dem salzsauren Salz das freie Amin ab, das beim Erhitzen auf dem Wasserbade in das Chlormethylat des 1.2.4-Trimethyl-pyrrolidins übergeht. — $C_8H_{18}NCl + HCl + AuCl_3$ (über H_2SO_4). Niederschlag. F: 78—80°. — $2C_8H_{18}NCl + 2HCl + PtCl_4$ (über H_2SO_4). Orangefarbene Blätter (aus Salzsäure). F: 77° bis 78°. Sehr leicht löslich in Wasser.

5-Chlor-1-amino-2-methyl-pentan, ε-Chlor-α-amino-β-methyl-pentan $C_6H_{14}NCl = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von 1 Tl. salzsaurem 5-Phenoxy-1-amino-2-methyl-pentan mit 3—4 Tln. rauchender Salzsäure auf 180° (FUNK, *B.* **26**, 2572). — Geht beim Erhitzen mit Wasser auf 100° in salzsaures 3-Methyl-piperidin über. — $2C_6H_{14}NCl + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen. — Pikrat s. Syst. No. 523.

7. ***2-Amino-2-methyl-pentan, β-Amino-β-methyl-pentan, [Dimethylpropylcarbin]-amin, [a.a-Dimethyl-butyl]-amin*** $C_6H_{15}N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-2-methyl-pentan (BEWAD, Ж. **32**, 524; *J. pr.* [2] **63**, 233). — Hydrochlorid. Krystalle. F: 190—198°. — $2C_6H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Platten.

4-Chlor-2-amino-2-methyl-pentan, δ-Chlor-β-amino-β-methyl-pentan $C_6H_{14}NCl = CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei 2-stdg. Erhitzen von 1 g Diacetonalkamin $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH_2$ mit 7 ccm rauchender Salzsäure auf 120° (KAHAN, *B.* **30**, 1319). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

4-Brom-2-amino-2-methyl-pentan, δ-Brom-β-amino-β-methyl-pentan $C_6H_{14}NBr = CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH_2$. *B.* Das Hydrobromid entsteht bei 4—5-stdg. Erhitzen von 8,5 g Diacetonalkamin mit 24 ccm bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 100° (KAHAN, *B.* **30**, 1318). — Das Hydrobromid gibt mit Kalilauge Trimethyltrimethylenimin $\begin{array}{l}(CH_3)_2C—NH \\ H_2C—CH \cdot CH_3\end{array}$ (KOHN, *A.* **351**, 137). Kocht man das Hydrobromid mit Silbercarbonat und Wasser, so entsteht die Verbindung $\begin{array}{l}(CH_3)_2C—NH——CO \\ CH_2—CH(CH_3)—O\end{array}$ (Ko., *M.* **26**, 942). Beim Schütteln des Hydrobromids mit Kalilauge und Benzoylchlorid bildet sich 4.4.6-Trimethyl-2-phenyl-pentoxazolin $\begin{array}{l}(CH_3)_2C \cdot N——C \cdot C_6H_5 \\ CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot O\end{array}$ (Syst. No. 4195) (KA.). — $C_6H_{14}NBr + HBr$. Krystalle (aus Benzol). F: 160—161°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (KA.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

8. ***4-Amino-2-methyl-pentan, δ-Amino-β-methyl-pentan, [Methylisobutylcarbin]-amin, [a.γ-Dimethyl-butyl]-amin, „β-Isohexylamin"*** $C_6H_{15}N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$. *B.* Entsteht neben Oxy-β-isohexylamin $C_6H_{15}ON$ (Syst. No. 354) und einem Amin $C_6H_{13}N$ bei allmählichem Eintragen von 75 g Natrium in die Lösung von 20 g α-Mesityloxim (Bd. I, S. 738) in 750 g absol. Alkohol (KERP, *A.* **290**, 149). Aus α-Amino-α-methyl-isobutylessigsäurenitril mit Natrium und Alkohol (GULEWITSCH, WASMUS, *B.* **39**, 1192). — Ammoniakalisch riechende Flüssigkeit. Kp: 100—103° (K.). — $C_6H_{15}N + HCl$. Weiße voluminöse Masse (K.). — $2C_6H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe sechsseitige oder rhombenförmige Täfelchen (aus warmem Wasser). Zersetzt sich bei 205° (korr.), ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in warmem Wasser (G., W.). — Oxalat $2C_6H_{15}N + C_2H_2O_4$. Schuppen. F: 219° (K.).

N-[a.γ-Dimethyl-butyl]-harnstoff $C_7H_{16}ON_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Blätter (aus verd. Alkohol). F: 139,5—140° (KERP, *A.* **290**, 151).

9. ***5-Amino-2-methyl-pentan, ε-Amino-β-methyl-pentan, Isohexylamin*** $C_6H_{15}N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 2-Methyl-pentannitril-(5) mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 200—220°, neben 2-Methyl-pentan, Diisohexylamin, Triisohexylamin und Ammoniak (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **140**, 484). — Farblose Flüssigkeit von unangenehmem Geruch und stark alkal. Reaktion. Kp_{762}: 125°.

Schwer löslich in Wasser. Zieht begierig CO_2 an. — Hydrochlorid. Sehr leicht löslich. — Carbonat. Luftbeständige Prismen. — Neutrales Oxalat. Nadeln. F: 166°. Schwer löslich in Wasser, ziemlich in heißem Alkohol.

Diisohexylamin $C_{12}H_{27}N = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2]_2NH$. *B.* S. S. 191 bei Isohexylamin. — Flüssigkeit von unangenehmem Geruch und stark alkal. Reaktion. Kp_{35}: 134°; Kp_{762}: 225°. D_0^0: 0,797. Schwerer löslich als das primäre Amin (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **140**, 485). — Carbonat. Krystalle. Zerfällt an der Luft in seine Komponenten. — Oxalat. Blättchen (aus heißem Alkohol). Zersetzt sich bei 220°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol, leichter in heißem Alkohol.

Triisohexylamin $C_{18}H_{39}N = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2]_3N$. *B.* S. S. 191 bei Isohexylamin. — Gelbliche Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Kp_{35}: 178°; Kp_{762}: 283° (geringe Zers.). D_0^0: 0,807 (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **140**, 485). — Oxalat. Prismen. F: oberhalb 250° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

N-Isohexyl-thioharnstoff $C_7H_{16}N_2S = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus Isohexylsenföl und Ammoniak in Alkohol (KALUZA, *M.* **30**, 719). — Rechteckige Täfelchen (aus Wasser). F: 62°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton, schwer in CS_2, Petroläther und Benzol.

N.N'-Diisohexyl-thioharnstoff $C_{13}H_{28}N_2S = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH]_2CS$. *B.* Bei gelindem Erwärmen einer alkoh. Lösung von Isohexylsenföl mit Isohexylamin (KALUZA, *M.* **30**, 719). — Täfelchen (aus verd. Alkohol). F: 46°. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich außer in Petroläther.

N-Isohexyl-dithiocarbamidsäure $C_7H_{15}NS_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot SH$. *B.* Das Isohexylaminsalz entsteht aus 2 Mol.-Gew. Isohexylamin in absol. Äther mittels 1 Mol.-Gew. Schwefelkohlenstoff (KALUZA, *M.* **30**, 709). — Isohexylaminsalz $C_7H_{15}NS_2 + C_6H_{13}\cdot NH_2$. Prismatische Krystalle. F: 85°. Schwer löslich in Äther.

Isohexyl-isothiocyanat, Isohexylsenföl $C_7H_{13}NS = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N:CS$. *B.* Aus isohexyldithiocarbamidsaurem Isohexylamin, das mit etwas Alkohol verrieben ist, beim Vermischen mit 1 Mol.-Gew. Chlorameisensäureäthylester (KALUZA, *M.* **30**, 717). — Schwach gelbe, leicht bewegliche Flüssigkeit. Kp: 208—209°. Kp_{18}: 120—121°.

10. ***3^1-Amino-3-methyl-pentan, γ-[Aminomethyl]-pentan, [Diäthylcarbincarbin]-amin, [β-Äthyl-butyl]-amin, Pseudohexylamin*** $C_6H_{15}N = (CH_3\cdot CH_2)_2CH\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion einer siedenden alkoh. Lösung von Diäthylacetonitril $(C_2H_5)_2CH\cdot CN$ mit Natrium (FREUND, HERRMANN, *B.* **23**, 192). — Ammoniakalisch riechendes Öl. Kp: 125,3° (korr.). — $C_6H_{15}N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zers. gegen 187°. Äußerst leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_6H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Niederschlag, aus goldgelben glänzenden Schuppen bestehend.

Oxalsäure-bis-pseudohexylamid, N.N'-Dipseudohexyl-oxamid $C_{14}H_{28}O_2N_2 = (C_2H_5)_2CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Pseudohexylamin und Oxalsäurediäthylester beim Kochen in äther. Lösung (FREUND, HERRMANN, *B.* **23**, 194). — Nadeln (aus Alkohol). F: 144°. Leicht löslich in heißem Alkohol, in Äther, Benzol und Ligroin.

N-Pseudohexyl-harnstoff $C_7H_{16}ON_2 = (C_2H_5)_2CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Pseudohexylammoniumchlorid und Kaliumcyanat beim Eindampfen der wäßr. Lösung (FREUND, HERRMANN, *B.* **23**, 193). — Blättchen (aus heißem Wasser). F: 116,5°. Schwer löslich in kaltem Wasser und in Äther, leicht in Alkohol.

11. ***1-Amino-2.2-dimethyl-butan, α-Amino-β.β-dimethyl-butan, [Dimethyläthylcarbincarbin]-amin, [β.β-Dimethyl-butyl]-amin*** $C_6H_{15}N = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 2.2-Dimethyl-butannitril-(1) mit Natrium und absol. Alkohol (ESCHERT, FREUND, *B.* **26**, 2492). — Kp: 113—114°. — Zieht lebhaft CO_2 an. Liefert mit salpetriger Säure einen Alkohol $C_6H_{14}O$ vom Kp: 119—122°. — $C_6H_{15}N + HCl$. Krystalle. F: 225—228°. — $C_6H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Nadeln. — $2C_6H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$ (bei 125°). Verkohlt gegen 210°.

1-Diäthylamino-2.2-dimethyl-butan, Diäthyl-[β.β-dimethyl-butyl]-amin $C_{10}H_{23}N = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von Diäthylformamid auf die äther. Lösung des tert. Amylmagnesiumchlorids, neben Trimethyläthylen (BOUVEAULT, *C. r.* **138**, 1109). — Flüssig. Kp: 165—166°; Kp_{10}: 52°.

Oxalsäure-bis-[β.β-dimethyl-butyl-amid], N.N'-Bis-[β.β-dimethyl-butyl]-oxamid $C_{14}H_{28}O_2N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.*

Aus [β.β-Dimethyl-butyl]-amin mit Oxalsäurediäthylester beim Erwärmen in äther. Lösung (ESCHERT, FREUND, *B.* **26**, 2493). — Nadeln (aus Alkohol). F: 102°.

12. ***3-Amino-2.2-dimethyl-butan, γ-Amino-β.β-dimethyl-butan, [Methyl-tert.-butyl-carbin]-amin*** $C_6H_{15}N = (CH_3)_3C \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-2.2-dimethyl-butan (Bd. I, S. 151) mit Zinn und Salzsäure (MARKOWNIKOW, *B.* **32**, 1448; Ж. **31**, 527; *C.* **1899** II, 472). Durch Reduktion von Pinakolinoxim (Bd. I, S. 694) mit Natrium in siedendem Alkohol (SSOLONINA, Ж. **31**, 541; *C.* **1899** II, 474). — Flüssig. Erstarrt bei —20° krystallinisch (S.). Kp_{751}: 101,5—102,5° (M.); Kp: 103—104° (S.). Bei gewöhnlicher Temp. löst 1 Vol. Amin 1 Vol. Wasser, beim Erwärmen trübt sich die Mischung; das Amin löst sich in 21,3 Vol. Wasser (M.). — $C_6H_{15}N + HCl$. Nadeln, die bei 245° noch nicht schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser (M.). — $C_6H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Orangegelbe Nadeln, die bei 186—187° schmelzen und bei 196° sich zersetzen (M.). F: 178° (S.). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Chloroform (S.). — $2C_6H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Vierseitige orangefarbene Prismen oder glänzende Würfel. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (M.).

13. ***2-Amino-2.3-dimethyl-butan, β-Amino-β.γ-dimethyl-butan, [Dimethylisopropylcarbin]-amin*** $C_6H_{15}N = (CH_3)_2CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Reduzieren von 2-Nitro-2.3-dimethyl-butan (Bd. I, S. 153) mit Zinn und Salzsäure (KONOWALOW, Ж. **37**, 1120; *C.* **1906** I, 737). — Kp_{751}: 104—105°. D_0^0: 0,7683; D_0^{27}: 0,7514. n_D^{15}: 1,4096. — Zieht begierig aus der Luft CO_2 an und bildet ein festes Carbonat. Das Hydrochlorid gibt, in wäßr. Lösung mit KNO_2 erhitzt, Dimethylisopropylcarbinol. — Hydrochlorid. Täfelchen.

7. Amine $C_7H_{17}N$.

1. ***1-Amino-heptan, α-Amino-heptan, prim. n-Heptylamin*** $C_7H_{17}N = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von 1-Nitro-heptan mit Eisenfeile und Essigsäure (WORSTALL, *Am.* **21**, 224). Beim Behandeln einer alkoh. Lösung von Önanthaldoxim mit Natriumamalgam und Eisessig (GOLDSCHMIDT, *B.* **20**, 729). Neben Di-n-heptylamin und sehr wenig Tri-n-heptylamin durch direkte Hydrierung von Önanthaldoxim in Gegenwart von Nickel bei 200—210° (MAILHE, *C. r.* **140**, 1692; *Bl.* [3] **33**, 963; SABATIER, MA., *A. ch.* [8] **16**, 102). Beim Behandeln einer alkoh. Lösung von Önantholphenylhydrazon mit Natriumamalgam und Eisessig (TAFEL, *B.* **19**, 1928). Aus Önanthsäurenitril durch Reduktion mit Natrium in alkoh. Lösung (FORSELLES, WAHLFORSS, *B.* **25** Ref., 636). Neben n-Heptylalkohol aus Önanthsäureamid bei der Reduktion mit Natrium und Amylalkohol (SCHEUBLE, LOEBL, *M.* **25**, 1087). Durch Umlagerung von Methyl-n-heptyl-ketoxim nach BECKMANN und Spaltung des entstandenen Säureamids (v. SODEN, HENLE, *C.* **1902** I, 256). Aus Caprylsäureamid mit Brom und Kalilauge (A. W. HOFMANN, *B.* **15**, 772). — *Darst.* Man trägt 1 Mol.-Gew. Caprylsäureamid in die Lösung von 1 Mol.-Gew. Brom in Kalilauge (aus 4 Mol.-Gew. KOH, gelöst in der 16-fachen Menge Wasser) ein und erhitzt die Lösung durch Einleiten von Dampf möglichst schnell zum Kochen (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **6**, 386). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 153—155° (A. W. HOFM.), 153° (MENSCHUTKIN, Ж. **29**, 456). D^{20}: 0,777 (ME.); $D^{26,5}$: 0,7689 (EIJKMAN, *R.* **12**, 274). $n_\alpha^{26,5}$: 1,41954; $n_\beta^{26,5}$: 1,42714 (E.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1183 Cal., bei konstantem Vol.: 1181,3 Cal. (LEMOULT, *C. r.* **143**, 747; *A. ch.* [8] **10**, 408). Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **9**, 100. — Ölsaures Salz $C_7H_{17}N + C_{18}H_{34}O_2$. F: 13,8° (KRAFFT, FUNCKE, *H.* **35**, 381; *B.* **33**, 3210). — Elaidinsaures Salz $C_7H_{17}N + C_{18}H_{34}O_2$. F: 45,0° (K., F.). — Erucasaures Salz $C_7H_{17}N + C_{22}H_{42}O_2$. F: 21,5°. Gibt beim Vermischen mit Wasser besonders schöne „Myelinformen" (gequollene kolloidale Hohlkörper) (K., F.). — Brassidinsaures Salz $C_7H_{17}N + C_{22}H_{42}O_2$. F: 44,5° (K., F.). — Pikrat s. Syst. No. 523. — $2C_7H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln (Wo.). Schwärzt sich bei 220—230° (Ho., v. D.).

Di-n-heptyl-amin $C_{14}H_{31}N = (CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_2)_2NH$. *B.* Neben n-Heptylamin und sehr wenig Tri-n-heptylamin durch direkte Hydrierung von Önanthaldoxim in Gegenwart von Nickel bei 200—210° (MAILHE, *C. r.* **140**, 1692; *Bl.* [3] **33**, 963; SABATIER, M., *A. ch.* [8] **16**, 102). — Nadeln. F: 30°. Kp_{750}: 271°. Schwer löslich in Wasser. — Bildet ein krystallinisches, sehr zerfließliches Hydrochlorid (desgleichen Carbonat).

Tri-n-heptyl-amin $C_{21}H_{45}N = (CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_2)_3N$. *B.* In sehr geringer Menge neben n-Heptylamin und Di-n-heptylamin durch direkte Hydrierung von Önanthaldoxim in Gegenwart von Nickel bei 200—210° (MAILHE, *C. r.* **140**, 1692; *Bl.* [3] **33**, 963; SABATIER, M., *A. ch.* [8] **16**, 102). — Flüssig. Kp_{762}: gegen 330°.

N-n-Heptyl-harnstoff $C_8H_{18}ON_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus n-Heptylammoniumchlorid und Kaliumcyanat beim Erwärmen in wäßr. Lösung (FORSELLES, WAHLFORSS, *B.* **25** Ref., 636). — F: 110—111°.

N.N'-Di-n-heptyl-harnstoff $C_{15}H_{32}ON_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Beim 7-stdg. Erhitzen von 10 g n-Heptylamin mit 4 g Urethan am Rückflußkühler (MANUELLI, RICCA-ROSELLINI, *G.* **29** II, 135). — Nadeln (aus Alkohol). F: 91°.

N-n-Heptyl-N'-caprylyl-harnstoff $C_{16}H_{32}O_2N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. *B.* Aus Caprylsäureamid mit alkal. Bromlösung (A. W. HOFMANN, *B.* **17**, 1410; vgl. A. W. H., *B.* **15**, 760). — Fettglänzende Blättchen. F: 101—102°.

N.N'-Di-n-heptyl-thioharnstoff $C_{15}H_{32}N_2S = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Durch Behandlung von n-heptyldithiocarbamidsaurem n-Heptylamin (aus n-Heptylamin und CS_2) mit Alkohol, solange noch H_2S entweicht (PONZIO, *G.* **26** I, 327). Durch Behandlung von n-Heptylsenföl in kochender wäßr. Suspension mit H_2S (P.). — Tafeln (aus Alkohol). F: 58—59°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroin, unlöslich in Aceton, Äther und Benzol.

n-Heptylisothiocyanat, n-Heptylsenföl $C_8H_{15}NS = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_2 \cdot N{:}CS$. *B.* Aus n-heptyl-dithiocarbamidsaurem n-Heptylamin (aus n-Heptylamin und CS_2) durch Behandlung mit der zweifach-theoretischen Menge $HgCl_2$ (P., *G.* **26** I, 326). — Flüssig. $Kp_{732,9}$: 238° (korr.).

Linksdrehendes Oxybernsteinsäure-bis-n-heptylamid, Bis-n-heptylamid der l-Äpfelsäure $C_{18}H_{36}O_3N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Aus l-Äpfelsäure-diäthylester und n-Heptylamin beim Stehen (FRANKLAND, DONE, *Soc.* **89**, 1866). — Platten (aus Methylalkohol). F: 130,5—131°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform, Eisessig, schwer in Äther und Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: —27,01° (in Pyridin; p = 5,166), —35,38° (in Methylalkohol; p = 6,001), —31,47° (in Eisessig; p = 4,497).

Rechtsdrehendes $\alpha.\alpha'$-Dioxy-bernsteinsäure-bis-n-heptylamid, Bis-n-heptylamid der d-Weinsäure $C_{18}H_{36}O_4N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem d-Weinsäure-dimethylester und n-Heptylamin in absol. Alkohol (FRANKLAND, TWISS, *Soc.* **89**, 1858). — Platten (aus Methylalkohol). F: 183°. Ziemlich schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: +88,24° (in Pyridin; p = 1,621), +88,14 (in Methylalkohol; p = 0,9951).

7-Chlor-1-amino-heptan, η-Chlor-α-amino-heptan, η-Chlor-n-heptylamin $C_7H_{16}NCl = CH_2Cl \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Man destilliert Dibenzoylheptamethylendiamin mit PCl_5 im Vakuum, behandelt das nach dem Phosphoroxychlorid Übergehende mit Wasserdampf, wobei die Benzoylverbindung des 7-Chlor-1-amino-heptans als Rückstand verbleibt, und zerlegt die gereinigte Benzoylverbindung durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150° (v. BRAUN, MÜLLER, *B.* **38**, 2348). Beim Erhitzen des salzsauren η-Phenoxy-n-heptylamins mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 90° (v. B., M., *B.* **39**, 4115). — Basisch riechendes Öl. Wird von heißem Wasser zersetzt (v. B., M., *B.* **38**, 2348). — Verhält sich gegen Alkalien wie das η-Brom-n-heptylamin (s. u.) (v. B., M., *B.* **39**, 4118). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — $2C_7H_{16}NCl + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: 205° (v. B., M., *B.* **39**, 4115).

7-Brom-1-amino-heptan, η-Brom-α-amino-heptan, η-Brom-n-heptylamin $C_7H_{16}NBr = CH_2Br \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus η-Phenoxy-n-heptylamin und Bromwasserstoffsäure bei 80° (v. BRAUN, MÜLLER, *B.* **39**, 4116). — Gibt beim Erhitzen mit wäßr. Alkalien neben sehr geringen Mengen eines piperidinähnlich riechenden Öles eine Verbindung $(C_7H_{15}N)_x$. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

Verbindung $(C_7H_{15}N)_x$. *B.* Beim Erwärmen von bromwasserstoffsaurem η-Brom-n-heptylamin mit wäßr. Alkalien (v. BRAUN, MÜLLER, *B.* **39**, 4116). — Undeutlich krystallinische Flocken (aus Alkohol durch Äther). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, sehr wenig in Äther. Wird beim Trocknen braun und wachsartig. Zieht an der Luft CO_2 an. — $[2C_7H_{15}N + 2HCl + PtCl_4]_x$. Amorph. Färbt sich bei 205° schwarz, schmilzt bei 238° unter Aufschäumen. Schwer löslich auch in heißem Wasser.

Verbindung $(C_9H_{20}NI)_x = [C_7H_{14}N(CH_3)_2I]_x$. *B.* Aus der Verbindung $(C_7H_{15}N)_x$, CH_3I und Alkali in siedendem Methylalkohol (v. B., M., *B.* **39**, 4117). — Krystalle (aus Methylalkohol-Äther).

2. ***2-Amino-heptan, β-Amino-heptan, [Methyl-n-amyl-carbin]-amin*** $C_7H_{17}N = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Nitro-heptan (Bd. I, S. 156) mit Zinn und Salzsäure (KONOWALOW, Ж. **25**, 488). Aus 2-Brom-heptan durch Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Druckrohr auf dem Wasserbade (CLARKE, *Am. Soc.* **21**, 1027). — Flüssig. Kp_{761}: 141,5 (K., Ж. **25**, 489); Kp: 142—144° (C.). $D_4^{18,5}$: 0,7665 (K., Ж. **27**, 420); D_{24}^{0}: 0,7667

(C.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Petroläther, schwer in Wasser (C.). $n_D^{18,5}$: 1,41997 (K., Ж. **27**, 420). — $C_7H_{17}N + HCl$. Nadeln. F: 133° (C.). — $C_7H_{17}N + HBr$. Nadeln. F: 163° (C.). — Oxalat $2C_7H_{17}N + C_2H_2O_4$. Tafeln. F: 204—205° (Zers.) (C.). — $C_7H_{17}N + HCl + AuCl_3$. F: 63—64°. Schwer löslich in kaltem Wasser (C.). — $2C_7H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$ (bei 105°). Zersetzt sich bei 195°. Leicht löslich in Alkohol (C.).

3. ***4-Amino-heptan, δ-Amino-heptan, [Dipropylcarbin]-amin*** $C_7H_{17}N = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2CH\cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln des Heptanoxims-(4) mit Natrium und Alkohol (NOYES, *Am.* **15**, 542; KISHNER, Ж. **31**, 874; *C.* **1900** I, 653). — Ammoniakalisch riechendes Öl. Kp: 139—140° (N.); Kp_{745}: 140—141° (K.). D_0^{20}: 0,7671 (K.); D_4^{20}: 0,7667 (N.). — $C_7H_{17}N + HCl$. Nadeln. F: 241—242° (N.), 247° (K.). — Chloroplatinat. Wasserfreie Blätter (K.).

4. ***Heptylamin aus Petroleum-Heptylchlorid*** $C_7H_{17}N = C_7H_{15}\cdot NH_2$ (wahrscheinlich Gemisch von isomeren Aminoheptanen). Vgl. darüber: PELOUZE, CAHOURS, *J.* **1863**, 528; SCHORLEMMER, *A.* **127**, 318.

5. ***4-Amino-2-methyl-hexan, δ-Amino-β-methyl-hexan, [Äthylisobutylcarbin]-amin*** $C_7H_{17}N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot NH_2$.

4-Äthylamino-2-methyl-hexan, Äthyl-[äthylisobutylcarbin]-amin $C_9H_{21}N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Reduktion von Äthyl-[äthylisobutylcarbin]-hydroxylamin $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot N(C_2H_5)\cdot OH$ mit Zink und H_2SO_4 oder bei der Oxydation dieses Stoffs mit $CuSO_4$ (BEWAD, Ж. **32**, 500; *J. pr.* [2] **63**, 214). — Flüssig. Kp: 155—158°. — $C_9H_{21}N + HCl$. F: 92—97°.

6. ***2-Amino-3-methyl-hexan, β-Amino-γ-methyl-hexan, [α.β-Dimethyl-n-amyl]-amin*** $C_7H_{17}N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot NH_2$.

5-Chlor-2-amino-3-methyl-hexan, ε-Chlor-β-amino-γ-methyl-hexan, [δ-Chlor-α.β-dimethyl-n-amyl]-amin $C_7H_{16}NCl = CH_3\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die gekühlte äther. Lösung von 2-Amino-3-methyl-hexen-(5) oder in dessen geschmolzenes Hydrochlorid (JACOBI, MERLING, *A.* **278**, 13). — Öl. Geht beim Erwärmen auf dem Wasserbade in salzsaures 2.3.5-Trimethyl-pyrrolidin über. — $2C_7H_{16}NCl + 2HCl + PtCl_4$ (über H_2SO_4). Blättriger orangefarbener Niederschlag: F: 157—158° (Zers.).

7. ***3¹-Amino-3-methyl-hexan, γ-[Aminomethyl]-hexan, [β-Äthyl-n-amyl]-amin*** $C_7H_{17}N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot NH_2$.

6-Chlor-3¹-amino-3-methyl-hexan, ζ-Chlor-γ-[aminomethyl]-hexan, [ε-Chlor-β-äthyl-n-amyl]-amin $C_7H_{16}NCl = CH_2Cl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Durch 20-stdg. Erhitzen von [ε-Phenoxy-β-äthyl-n-amyl]-amin mit rauchender Salzsäure auf 100° (GÜNTHER, *B.* **31**, 2139). — Wird von Kalilauge in 2-Äthyl-piperidin übergeführt. — $2C_7H_{16}NCl + 2HCl + PtCl_4$. Mikroskopische mattgelbe Nadeln, die sich gegen 225° schwärzen und bei 242—244° unter Aufschäumen schmelzen. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

8. ***3-Amino-3-äthyl-pentan, γ-Amino-γ-äthyl-pentan, [Triäthylcarbin]-amin*** $C_7H_{17}N = (C_2H_5)_3C\cdot NH_2$.

N-[Triäthylcarbin]-harnstoff $C_8H_{18}ON_2 = (C_2H_5)_3C\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man führt Triäthylcarbinbromid durch Behandeln mit Silbercyanat in das Isocyanat über und schüttelt dieses mit überschüssigem wäßr. Ammoniak (SCHNEEGANS, *Ar.* **231**, 679). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 150°. Löslich in 410 Tln. Wasser von 20°.

9. ***3-Amino-2.2-dimethyl-pentan, γ-Amino-β.β-dimethyl-pentan, [Äthyl-tert.-butyl-carbin]-amin*** $C_7H_{17}N = (CH_3)_3C\cdot CH(C_2H_5)\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-2.2-dimethyl-pentan (MARKOWNIKOW, *B.* **33**, 1907). — $C_7H_{17}N + HCl + AuCl_3$. Nadeln. Zersetzt sich in wäßr. Lösung langsam unter Abscheidung von Gold.

10. ***2-Amino-2.4-dimethyl-pentan, β-Amino-β.δ-dimethyl-pentan, [Dimethylisobutylcarbin]-amin*** $C_7H_{17}N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-2.4-dimethyl-pentan mit Zinn und Salzsäure (KONOWALOW, Ж. **37**, 1124; *C.* **1906** I, 738; CHONIN, Ж. **41**, 339; *C.* **1909** II, 587). — Flüssig. Kp_{747}: 121—122° (K.); Kp_{753}: 121—122,2° (C.). D_0^{20}: 0,7549 (K.); D_0^0: 0,7887; D_0^{20}: 0,7720 (C.). n_D^{20}: 1,4009 (K.);

$n^{14,5}$: 1,4199 (C.). — $C_7H_{17}N + HCl$. Hygroskopische Nadeln (aus Wasser). F: 208—209° (C.). — $2C_7H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbige Krystalle. Zersetzungspunkt 180—183° (C.). F: 240° (Zers.) (K.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (C.; K.).

8. Amine $C_8H_{19}N$.

1. ***1-Amino-octan, α-Amino-octan, prim. n-Octylamin*** $C_8H_{19}N = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Aus 1-Jod-octan und alkoh. Ammoniak bei 100°, neben Dioctylamin (VAN RENESSE, *A.* **166**, 85). Durch Spaltung von n-Octyl-phthalimid mit konz. Salzsäure bei 200° (MUGDAN, *A.* **298**, 145). Aus prim. n-Octylalkohol und Chlorzink-Ammoniak bei 280°, neben Di- und Trioctylamin (MERZ, GASIOROWSKI, *B.* **17**, 629). Aus 1-Nitro-octan mit Eisenfeile und Eisessig (EICHLER, *B.* **12**, 1885). Aus Pelargonsäureamid mit Brom und Alkalilauge, neben Caprylsäurenitril und N-Octyl-N'-pelargonyl-harnstoff (A. W. HOFMANN, *B.* **15**, 773; **17**, 1407). Aus N-Octyl-N'-pelargonyl-harnstoff durch Digestion mit konz. Salzsäure (A. W. HOF., *B.* **15**, 773). Aus dem Oxim der ι-Keto-stearinsäure (Bd. III, S. 725) durch Umlagerung mit konz. Schwefelsäure und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit rauchender Salzsäure auf 180—200°, neben anderen Produkten (BARUCH, *B.* **27**, 174). Aus dem Oxim der ν-Keto-behensäure (Bd. III, S. 726) durch Umlagerung mit konz. Schwefelsäure und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit rauchender Salzsäure, neben anderen Produkten (BARUCH, *B.* **27**, 177). — *Darst.* aus Pelargonsäureamid s. HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **6**, 387. — Flüssig. Kp_{745}: 175—177° (MU.); Kp: 171—174° (A. W. HOF., *B.* **15**, 773), 179° bis 180° (korr.) (HOO., VAN D.), 185—187° (EICH.). $D^{26,8}$: 0,7769 (EIJKMAN, *R.* **12**, 274). $n_\alpha^{26,8}$: 1,42449; $n_\beta^{26,8}$: 1,43208 (EIJ.). — Zieht an der Luft CO_2 an (EICH.). Bildet mit Wasser ein gallertartiges Hydrat (MU.). Liefert mit alkalischer Bromlösung eine ölige Verbindung $C_8H_{17}\cdot NBr_2$, welche beim Kochen mit Natronlauge in Caprylsäurenitril übergeht (A. W. HOF., *B.* **17**, 1920). — $C_8H_{19}N + HCl$. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (VAN R.). — **Pikrat** s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — $2C_8H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich gegen 200°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol (MU.).

Trimethyl-n-octyl-ammoniumjodid $C_{11}H_{26}NI = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3I$. *B.* Aus n-Octylamin, CH_3I und methylalkoh. Kali (MUGDAN, *A.* **298**, 146). — F: 139—141°.

Di-n-octyl-amin $C_{16}H_{35}N = (CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CH_2)_2NH$. *B.* Entsteht neben n-Octylamin aus n-Octyljodid und NH_3 (VAN RENESSE, *A.* **166**, 85). Aus prim. n-Octylalkohol und Chlorzink-Ammoniak bei 280°, neben n-Octylamin und Tri-n-octylamin (MERZ, GASIOROWSKI, *B.* **17**, 630). — Nach Talg riechende Nadeln (M., G.). F: 36,5°; Kp: 297—298° (M., G.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (M., G.). — $C_{16}H_{35}N + HCl$. Blätter (aus Alkohol). Kaum löslich in Wasser, wenig in Äther, leicht in Alkohol (M., G.). — $2C_{16}H_{35}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Schuppen (aus Alkohol) (VAN R.; M., G.).

Tri-n-octyl-amin $C_{24}H_{51}N = (CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CH_2)_3N$. *B.* Aus prim. n-Octylalkohol und Chlorzink-Ammoniak bei 280°, neben n-Octyl- und Di-n-octylamin (MERZ, GASIOROWSKI, *B.* **17**, 632). — Langsam erstarrendes Öl. Kp: 365—367°. Reichlich löslich in Äther und absol. Alkohol. Die Salze sind teilweise ölig. — $2C_{24}H_{51}N + 2HCl + PtCl_4$. Bräunliches Öl, das bei 110° zu einer klebrigen Masse eintrocknet.

N-n-Octyl-N'-pelargonyl-harnstoff $C_{18}H_{36}O_2N_2 = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot[CH_2]_7\cdot CH_3$. *B.* Aus Pelargonsäureamid mit Brom und Alkalilauge (HOFMANN, *B.* **15**, 760; HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **6**, 387). — F: 97° (HOF.), 98—101° (HOO., VAN D.).

Salpetersäure-methyl-n-octyl-amid, N-Nitro-methyl-n-octyl-amin, Methyl-n-octyl-nitramin $C_9H_{20}O_2N_2 = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CH_2\cdot N(NO_2)\cdot CH_3$. Über eine Verbindung, der vielleicht diese Formel zukommt, vgl. bei Methylnitramin, Syst. No. 395.

2. ***2-Amino-octan, β-Amino-octan, [Methyl-n-hexyl-carbin]-amin, [α-Methyl-n-heptyl]-amin, sek. n-Octylamin*** $C_8H_{19}N = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Jod-octan mit alkoh. Ammoniak bei 100° (CAHOURS, *A.* **92**, 399; SQUIRE, *A.* **92**, 400). Aus 2-Nitro-octan mit Zinn und alkoh. Salzsäure (KONOWALOW, Ж. **25**, 494). Durch Reduktion von Methyl-n-hexyl-ketoxim (KISHNER, Ж. **31**, 878; *C.* **1900** I, 653). Aus Methyl-n-hexyl-carbinol und Chlorzink-Ammoniak bei 280°, neben Bis- und Tris-[α-methyl-n-heptyl]-amin (MERZ, GASIOROWSKI, *B.* **17**, 634). — Flüssig. Kp: 174—177° (M., G.), 172—175° (C.), 175° (BOUIS, *J.* **1855**, 526), 164° (S.), 162,5° (JAHN, *M.* **3**, 172; vgl. *B.* **8**, 805); Kp_{758}: 165° bis 166° (KI.); Kp_{754}: 163—164° (KO., Ж. **25**, 494; **27**, 420). D_0^0: 0,7887; D_0^{20}: 0,7745; $D_0^{24,5}$: 0,7716 (KO., Ж. **25**, 495); $D_4^{24,5}$: 0,7713 (KO., Ж. **27**, 420); D_0^{20}: 0,7721 (KI.). $n_D^{24,5}$: 1,42319 (KO.). — Liefert beim Erhitzen mit 2-Jod-octan Octylen und jodwasserstoffsaures 2-Amino-octan; selbst Methyljodid bewirkt nur sehr langsam eine Methylierung des 2-Amino-octans (J., *M.* **3**, 174). — $C_8H_{19}N + HCl + AuCl_3$. Blättchen (B.). — $2C_8H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Goldglänzende Blättchen (C.; S.).

Bis-[α-methyl-n-heptyl]-amin, Di-[sek.-n-octyl]-amin $C_{16}H_{35}N = [CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(CH_3)]_2NH$. *B.* Aus Methyl-n-hexyl-carbinol und Chlorzink-Ammoniak bei 280°, neben primärem und tertiärem Amin (MERZ, GASIOROWSKI, *B.* **17**, 636). — Flüssig. Kp_{739}: 281,5°; D_0^{20}: 0,7948 (KISHNER, Ж. **31**, 879; *C.* **1900** I, 653). — $C_{16}H_{35}N + HCl$. Blättchen (MALBOT, *A. ch.* [6] **13**, **511**). — $C_{16}H_{35}N + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol) (ME., G.).

Tris-[α-methyl-n-heptyl]-amin, Tri-[sek.-n-octyl]-amin $C_{24}H_{51}N = [CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(CH_3)]_3N$. *B.* Aus Methyl-n-hexyl-carbinol und Chlorzink-Ammoniak bei 280°, neben primärem und sekundärem Amin (MERZ, GASIOROWSKI, *B.* 17, 637). — Flüssig. Kp: 370°. — Hydrochlorid. Ölig. — $2C_{24}H_{51}N + 2HCl + PtCl_4$. Rotbraunes Harz.

N-[α-Methyl-n-heptyl]-thioharnstoff, N-[sek.-n-Octyl]-thioharnstoff $C_9H_{20}N_2S = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Aus [α-Methyl-n-heptyl]-senföl mit Ammoniak (J., *M.* **3**, 173; vgl. *B.* **8**, 804). — Blättchen. Schmilzt unter Zers. bei 114°. In Wasser fast unlöslich, löslich in Alkohol und Äther.

[α-Methyl-n-heptyl]-isothiocyanat, [α-Methyl-n-heptyl]-senföl, sek. n-Octylsenföl $C_9H_{17}NS = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(CH_3) \cdot N:CS$. *B.* Aus 2-Amino-octan durch Einw. von CS_2 und Behandlung des Reaktionsprodukts mit $HgCl_2$ (JAHN, *B.* **8**, 804; *M.* **3**, 173). — Flüssig. Kp: 232—232,5°.

3. ***4-Amino-octan, δ-Amino-octan, [Propylbutylcarbin]-amin, [α-Propyl-n-amyl]-amin*** $C_8H_{19}N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion des Octan-oxims-(4) mit Natrium und Alkohol (FREYLON, *A. ch.* [8] **15**, 287). — Kp_{18}: 64—65°. Zieht CO_2 an. — $C_8H_{19}N + HCl$. Nadeln (aus Petroläther). F: 194—195°.

N-[α-Propyl-n-amyl]-harnstoff, N-[Propylbutylcarbin]-harnstoff $C_9H_{20}ON_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des 4-Amino-octans mit Kaliumcyanat (FREYLON, *A. ch.* [8] **15**, 287). — Krystalle (aus Petroläther und Alkohol). F: 166—168°.

4. ***6-Amino-2-methyl-heptan, ζ-Amino-β-methyl-heptan, [α.ε-Dimethyl-n-hexyl]-amin*** $C_8H_{19}N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$.

2- (oder 3-) Chlor-6-amino-2-methyl-heptan, β- (oder γ-) Chlor-ζ-amino-β-methyl-heptan $C_8H_{18}NCl = (CH_3)_2CCl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$ oder $(CH_3)_2CH \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$ oder Gemisch beider. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine äther. Lösung von 6-Amino-2-methyl-hepten-(2) (WALLACH, *A.* **309**, 27; W., RHOUSSOPOULOS, *C.* **1903** II, 1324; vgl. *B.* **38**, 2805). — Das Hydrochlorid liefert beim Erhitzen für sich neben einem Kohlenwasserstoff C_8H_{14} 2-Methyl-5-isopropyl-pyrrolidin (oder weniger wahrscheinlich 2.2.6-Trimethyl-piperidin) (W., R., *C.* **1903** II, 1324; vgl. *B.* **38**, 2805). — $C_8H_{18}NCl + HCl$. F: 153° (W., R., *C.* **1903** II, 1324).

5. ***4¹-Amino-4-methyl-heptan, δ-[Aminomethyl]-heptan, [β-Propyl-n-amyl]-amin*** $C_8H_{19}N = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Entsteht neben Dipropylessigsäureamid beim Behandeln von Dipropylmalonsäurenitril mit Alkohol und Natrium; beim Destillieren des Produktes im Dampfstrom geht nur das δ-[Aminomethyl]-heptan über (ERRERA, *G.* **26** II, 246). — Flüssig. Kp: 167° (korr.). Schwer löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Äther. — $2C_8H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen (aus Wasser). F: 211° (Zers.).

1-Chlor-4¹-amino-4-methyl-heptan, α-Chlor-δ-[aminomethyl]-heptan, [ε-Chlor-β-propyl-n-amyl]-amin $C_8H_{18}NCl = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei 15-stdg. Erhitzen von [ε-Phenoxy-β-propyl-n-amyl]-amin mit 6 Tln. rauchender Salzsäure auf 100° (GRANGER, *B.* **28**, 1203). — Beim Erhitzen mit Natronlauge entsteht 3-Propyl-piperidin. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

6. ***2-Amino-2.5-dimethyl-hexan, β-Amino-β.ε-dimethyl-hexan, [Dimethylisoamylcarbin]-amin, tert. Aminodiisobutyl*** $C_8H_{19}N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von tert. Nitrodiisobutyl (Bd. I, S. 163) mit Zinn und Salzsäure (KONOWALOW, *B.* **28**, 1854; Ж. **38**, 114; *C.* **1906** II, 312). — Kp_{749}: 144°. D_0^0: 0,7803; $D_0^{23,3}$: 0,7605. — $C_8H_{19}N + HCl$. Nadeln. F: 157—160°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol und Äther. — Sulfat. F: 235°. — $2C_8H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Täfelchen.

4- (oder 5-) Chlor-2-amino-2.5-dimethyl-hexan, δ- (oder ε-) Chlor-β-amino-β.ε-dimethyl-hexan $C_8H_{18}NCl = (CH_3)_2CH \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH_2$ oder $(CH_3)_2CCl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in eine äther. Lösung von 5-Amino-2.5-dimethyl-hexen-(2) (PAULY, HÜLTENSCHMIDT, *B.* **36**, 3366). — $C_8H_{18}NCl + HCl$. Aus Prismen zusammengesetzte Rosetten. Schwer löslich in Wasser. Wird von siedendem Wasser oder Alkohol unter Abspaltung von HCl zersetzt.

4.5-Dibrom-2-amino-2.5-dimethyl-hexan, *δ.ε*-**Dibrom-*β*-amino-*β.ε*-dimethyl-hexan** $C_8H_{17}NBr_2 = (CH_3)_2CBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Zutropfen von Brom zu einer bromwasserstoffsauren Lösung von 5-Amino-2.5-dimethyl-hexen-(2) (PAULY, HÜLTENSCHMIDT, *B.* **36**, 3367). — Beim Destillieren mit KOH entstehen *a.a.a'.a'*-Tetramethyl-pyrrolin und *a.a.a'.a'*-Tetramethyl-*β*-oxy-pyrrolidin. — $C_8H_{17}NBr_2 + HBr$. Krystallflitter. Schwer löslich in Alkohol und Äther.

7. ***Sekundäres Aminooctan*** $C_8H_{19}N = C_8H_{17} \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion des sekundären Nitrooctans von AHRENS (Kp_{30}: 114—115°; $D^{19.5}$: 0,9342) (Bd. I, S. 165) mit Zinn und Salzsäure, neben einem Isomeren (s. u.) (AHRENS, *B.* **40**, 851). — Scharf riechende, farblose Flüssigkeit. Kp: 164—166°. $D^{22.5}$: 0,801. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — $C_8H_{19}N + HCl + AuCl_3 + 1^1/_2H_2O$. Gelbe Nädelchen (aus Wasser). F: 41—42°. Leicht löslich in Wasser. — $2C_8H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelber krystallinischer Niederschlag. Schwärzt sich über 200°. Leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Alkohol-Äther.

8. ***Sekundäres Aminooctan*** $C_8H_{19}N = C_8H_{17} \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion des sekundären Nitrooctans von AHRENS (Bd. I, S. 165) mit Zinn und Salzsäure, neben einem Isomeren (s. o.) (AHRENS, *B.* **40**, 852). — Flüssig. Kp: 163—164°. $D^{22.5}$: 0,788. — Pikrat s. Syst. No. 523. — $C_8H_{19}N + HCl + AuCl_3 + 1^1/_2H_2O$. Gelbe Blättchen. F: 42—43°. — $2C_8H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Blättchen oder Nadeln. Zersetzt sich über 200°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Alkohol-Äther.

9. ***Tertiäres Aminooctan*** $C_8H_{19}N = C_8H_{17} \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion des tertiären Nitrooctans von AHRENS (Kp_{36}: 113—114°; $D^{19.5}$: 0,9671) (Bd. I, S. 165) mit Zinn und Salzsäure, neben einem Isomeren (s. u.) (AHRENS, *B.* **40**, 850). — Farblose, scharf riechende Flüssigkeit. Kp: 155—156°. $D^{22.5}$: 0,8051. — Pikrat s. Syst. No. 523. — $C_8H_{19}N + HCl + AuCl_3$. Nadeln oder derbe Krystalle. F: 77—79°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $2C_8H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Alkohol-Äther.

10. ***Tertiäres*** (?) ***Aminooctan*** $C_8H_{19}N = C_8H_{17} \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion des tertiären Nitrooctans von AHRENS (Bd. I, S. 165) mit Zinn und Salzsäure, neben einem Isomeren (s. o.) (AHRENS, *B.* **40**, 850). — Pikrat s. Syst. No. 523. — $2C_8H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. Verkohlt oberhalb 200°.

11. ***Octylamin aus Petroleum-Octylchlorid*** $C_8H_{19}N = C_8H_{17} \cdot NH_2$ (wahrscheinlich Gemisch isomerer Octylamine). Vgl. darüber PELOUZE, CAHOURS, *J.* **1863**, 529.

9. Amine $C_9H_{21}N$.

1. ***1-Amino-nonan, a-Amino-nonan, prim. n-Nonylamin*** $C_9H_{21}N = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von 1-Nitro-nonan mit Eisenfeile und verd. Essigsäure (WORSTALL, *Am.* **21**, 234). Bei der Reduktion von 1.1-Dinitro-nonan mit Aluminiumamalgam in Äther neben anderen Produkten (PONZIO, *J. pr.* [2] **65**, 200). Aus Caprinsäureamid mit Brom und Kalilauge (A. W. HOFMANN, *B.* **15**, 773). Neben anderen Verbindungen aus dem Oxim der *ϑ*-Keto-stearinsäure durch Umlagerung mit konzentrierter Schwefelsäure und darauf folgende Spaltung mit rauchender Salzsäure (BEHREND, *B.* **29**, 808). — Flüssig. Kp: ca. 195° (A. W. H.). — $2C_9H_{21}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol) (P.).

Essigsäure-n-nonylamid, N-n-Nonyl-acetamid, Acetyl-n-nonylamin $C_{11}H_{23}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Methyl-n-nonyl-ketoxim mit 80%iger Schwefelsäure (THOMS, *C.* **1901** I, 524). — Blättchen. F: 34—35°.

N-n-Nonyl-N'-caprinyl-harnstoff $C_{20}H_{40}O_2N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_3$. *B.* Aus Caprinsäureamid mit Brom und Alkalilauge (A. W. HOFMANN, *B.* **15**, 761). — Fettglänzende Blättchen. F: 101°.

2. ***2-Amino-nonan, β-Amino-nonan, [Methyl-n-heptyl-carbin]-amin, [a-Methyl-n-octyl]-amin*** $C_9H_{21}N = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von Methyl-n-heptyl-ketoxim in Alkohol mit Natrium und Essigsäure bei 70—75° (THOMS, MANNICH, *B.* **36**, 2555; vgl. M., *B.* **35**, 2146). — Farbloses, stark alkal. Öl. Kp_{11}: 69—69,5° (T., M.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — $2C_9H_{21}N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). Zers. gegen 210° (T., M.).

3. ***1-Amino-2-methyl-octan, a-Amino-β-methyl-octan, [β-Methyl-n-octyl]-amin*** $C_9H_{21}N = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 2-Methyl-octannitril-(1) (Bd. II, S. 354) mit Natrium und absolutem Alkohol (FREUND, SCHÖNFELD, *B.* **24**, 3355). — Öl. Kp: 185—186°. — Das Hydrochlorid gibt durch Behandlung mit $AgNO_2$

und Destillation der erhaltenen Lösung 2-Methyl-octen-(1) und Dimethyl-n-hexylcarbinol (?) (Bd. I, S. 424). — $C_9H_{21}N + HCl$. Nadeln. F: 130°. — $2C_9H_{21}N + 2HCl + PtCl_4$. Niederschlag, aus gelben Nadeln bestehend.

Oxalsäure-bis-[β-methyl-n-octyl-amid] $C_{20}H_{40}O_2N_2 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Amino-2-methyl-octan beim Erwärmen mit Oxalester in Äther (F., S., *B.* **24**, 3358). — Nadeln (aus Alkohol). F: 92°.

N-[β-Methyl-n-octyl]-harnstoff $C_{10}H_{22}ON_2 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des 1-Amino-2-methyl-octans mit Kaliumcyanat beim Erwärmen in Wasser (F., S., *B.* **24**, 3358). — Vierseitige Prismen (aus Wasser). F: 92°.

4. ***2-Amino-2.6-dimethyl-heptan, β-Amino-β.ζ-dimethyl-heptan, [α.α.ε-Trimethyl-n-hexyl]-amin*** $C_9H_{21}N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Nitro-2.6-dimethyl-heptan (Bd. I, S. 167) mit Zinn und Salzsäure (Konowalow, Ж. **38**, 120; *C.* **1906** II, 313). — Kp_{754}: 163,5—166,5°. D_0^0: 0,7860; D_0^{20}: 0,7533. n_D^{20}: 1,42455. — $2C_9H_{21}N + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen.

5. ***4-Amino-2.6-dimethyl-heptan, δ-Amino-β.ζ-dimethyl-heptan, [Diisobutylcarbin]-amin*** $C_9H_{21}N = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_2CH\cdot NH_2$. *B.* Aus Diisobutylketoxim mit Alkohol und Natrium (Noyes, *Am.* **15**, 544). — Ammoniakalisch riechendes Öl. Kp: 166—167°. D_4^{20}: 0,772. — $C_9H_{21}N + HCl$. Nadeln. F: 247—248°.

6. ***Nonylamin aus Petroleum-Nonylchlorid*** $C_9H_{21}N = C_9H_{19}\cdot NH_2$ (wahrscheinlich Gemisch isomerer Amino-nonane). Vgl. darüber Pelouze, Cahours, *J.* **1863**, 529.

10. Amine $C_{10}H_{23}N$.

1. ***1-Amino-decan, α-Amino-decan, prim. n-Decylamin*** $C_{10}H_{23}N = CH_3\cdot[CH_2]_8\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Destillation von N-n-Decyl-N'-undecanoyl-harnstoff mit gepulvertem Ätzkali (Ehestädt, Diss. [Freiburg i. B., 1886], S. 22). — F: 17°. Kp: 216—218°. — $2C_{10}H_{23}N + 2HCl + PtCl_4$. Blättchen.

N-n-Decyl-N'-undecanoyl-harnstoff $C_{22}H_{44}O_2N_2 = CH_3\cdot[CH_2]_8\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot[CH_2]_9\cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von Undecanamid mit Brom und Alkalilauge (Ehestädt, Diss. [Freiburg i. B., 1886], S. 21). — Krystalle (aus Alkohol). F: 105°.

2. ***2-Amino-2.7-dimethyl-octan, β-Amino-β.η-dimethyl-octan, [α.α.ζ-Trimethyl-n-heptyl]-amin*** $C_{10}H_{23}N = (CH_3)_2CH\cdot[CH_2]_4\cdot C(CH_3)_2\cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von 2-Nitro-2.7-dimethyl-octan mit Zinn und Salzsäure (Konowalow, *B.* **28**, 1856; Ж. **38**, 137; *C.* **1906** II, 314). — Flüssig. Kp_{758}: 190°; D_4^{20}: 1,7815; n_D^{20}: 1,42793 (Ko.). — Durch Einw. von Brom bei Gegenwart von überschüssiger Kalilauge entsteht ein Öl $(CH_3)_2CH\cdot[CH_2]_4\cdot C(CH_3)_2\cdot NBr_2$, welches, mit Ag_2O behandelt, 2.7-Dimethyl-octen-(2) (Bd. I, S. 224) liefert (Kishner, Ж. **32**, 381; *C.* **1900** II, 725).

3. ***3-(oder 4-)Amino-2.7-dimethyl-octan, γ-(oder δ-)Amino-β.η-dimethyl-octan*** $C_{10}H_{23}N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot NH_2$ oder $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von 3- (oder 4-) Nitro-2.7-dimethyl-octan (Bd. I, S. 169) mit Zinn und Salzsäure (Konowalow, *B.* **29**, 2200; Ж. **38**, 135; *C.* **1906** II, 314). — Flüssig. Kp: 190—192°. D_0^{20}: 0,7934.

11. Amine $C_{11}H_{25}N$.

1. ***1-Amino-undecan, α-Amino-undecan, prim. n-Undecylamin*** $C_{11}H_{25}N = CH_3\cdot[CH_2]_9\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Aus dem N-Undecyl-carbamidsäuremethylester durch Destillation mit Kalk (Jeffreys, *Am.* **22**, 33). Aus N-Undecyl-N'-lauryl-harnstoff durch Destillation mit gepulvertem Kali (Ehestädt, Diss. [Freiburg i. B., 1886], S. 17). — F: 15° (J.); 16,5° (E.). Kp_{742}: 232° (J.); Kp: 233—234° (E.). Mit Wasserdampf flüchtig (Arnaud, *Bl.* [3] **27**, 494). — $C_{11}H_{25}N + HCl$. Plättchen. F: ca. 140° (A.). Unlöslich in Äther (J.), schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem Wasser und Alkohol (A.). — Saures Oxalat $C_{11}H_{25}N + C_2H_2O_4$. Krystalle. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (A.). — $2C_{11}H_{25}N + 2HCl + PtCl_4$. Krystallpulver. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol (J.).

Essigsäure-n-undecylamid, N-n-Undecyl-acetamid, Acetyl-n-undecylamin $C_{13}H_{27}ON = CH_3\cdot[CH_2]_9\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Beckmannsche Umlagerung von Methyl-n-undecyl-ketoxim mit PCl_5 (Blaise, Guérin, *Bl.* [3] **29**, 1211). — Nadeln (aus Petroläther). F: 47—48°.

N-n-Undecyl-carbamidsäure-methylester, N-n-Undecyl-urethylan $C_{13}H_{27}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_9 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch raschen Zusatz von Natriummethylat zur methylalkoh. Lösung von Laurinsäureamid und Brom (JEFFREYS, *Am.* **22**, 31). — Blättchen. F: 45—47°. Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Flüssigkeiten.

N-n-Undecyl-N'-lauryl-harnstoff $C_{24}H_{48}O_2N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_9 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3$. *B.* Aus Laurinsäureamid durch Brom und wäßr. Alkali (EHESTÄDT, Diss. [Freiburg i. B., 1886], S. 15) oder durch Brom und Natriummethylat in Methylalkohol, in letzterem Falle neben n-Undecylcarbamidsäuremethylester (JEFFREYS, *Am.* **22**, 33). — Krystallinische Schuppen. F: 108° (E.), 105° (J.). Schwer löslich, außer in heißem Alkohol (J.).

2. ***2-Amino-undecan, β-Amino-undecan, [Methyl-n-nonyl-carbin]-amin, [α-Methyl-n-decyl]-amin, sek. n-Undecylamin*** $C_{11}H_{25}N = CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$. *B.* Beim Eintragen von Natriumamalgam in eine Lösung von 5 g Methyl-n-nonylketoxim in 80 g Eisessig und 15 g Wasser (PONZIO, *G.* **24** II, 277) oder durch Behandlung dieses Oxims mit Natrium und Alkohol unter Zusatz von Essigsäure bei 70—75° (THOMS, MANNICH, *B.* **36**, 2554; vgl. M., *B.* **35**, 2145). — Flüssig. Kp_{741}: 230—231° (P.); Kp_{26}: 113—114° (M.; T., M.). — Zieht rasch CO_2 an (P.). Reizt bei höherer Temp. die Atmungsorgane heftig (T., M.). — $C_{11}H_{25}N + HCl$. Flache Nadeln (aus Ligroin). F: 83—84° (P.). — Pikrat s. Syst. No. 523. — $2C_{11}H_{25}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Tafeln (aus Alkohol) (P.), Nadeln oder Blättchen (aus Wasser) (T., M.). Schwärzt sich bei raschem Erhitzen gegen 240°, ohne zu schmelzen (P.; T., M.).

Essigsäure-[α-methyl-n-decyl-amid], N-[α-Methyl-n-decyl]-acetamid, Acetyl-[α-methyl-n-decyl]-amin $C_{13}H_{27}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus [Methyl-n-nonyl-carbin]-amin mit Essigsäureanhydrid in Äther (PONZIO, *G.* **24** II, 279). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 58°. Schwer löslich in kaltem Benzol, leicht in Alkohol.

N-[α-Methyl-n-decyl]-harnstoff $C_{12}H_{26}ON_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus [α-Methyl-n-decyl]-thioharnstoff durch Quecksilberoxyd (PONZIO, *G.* **24** II, 287). — Täfelchen (aus Äther). F: 127°. Sehr wenig löslich in Ligroin.

N.N'-Bis-[α-methyl-n-decyl]-harnstoff $C_{23}H_{48}ON_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Bis-[α-methyl-n-decyl]-thioharnstoff durch Quecksilberoxyd in Alkohol (PONZIO, *G.* **24** II, 283). — Flache Nadeln (aus Alkohol). F: 94° bis 95°. Schwer löslich in kaltem Benzol und Aceton.

N-[α-Methyl-n-decyl]-thioharnstoff $C_{12}H_{26}N_2S = CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Aus [α-Methyl-n-decyl]-senföl mit alkoh. Ammoniak (PONZIO, *G.* **24** II, 286). — Tafeln (aus Alkohol). F: 95°. Sehr wenig löslich in Ligroin, leicht in Chloroform. — $4C_{12}H_{26}N_2S + PtCl_2$. Gelbe amorphe Krusten (aus Alkohol). F: ca. 200°. Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln außer in Alkohol.

N.N'-Bis-[α-methyl-n-decyl]-thioharnstoff $C_{23}H_{48}N_2S = CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von [α-methyl-n-decyl]-dithiocarbamidsaurem [α-Methyl-n-decyl]-amin mit Alkohol (PONZIO, *G.* **24** II, 281). — Täfelchen (aus Alkohol). F: 50—51°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — $4C_{23}H_{48}N_2S + PtCl_2$. Amorphes orangefarbenes Pulver. F: ca. 60°. Sehr leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln.

N-[α-Methyl-n-decyl]-dithiocarbamidsäure $C_{12}H_{25}NS_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CS \cdot SH$. *B.* Das [α-Methyl-n-decyl]-amin-Salz entsteht aus [α-Methyl-n-decyl]-amin, gelöst in Äther, und CS_2 (P., *G.* **24** II, 281). — [α-Methyl-n-decyl]-amin-Salz $C_{12}H_{25}NS_2 + C_{11}H_{23} \cdot NH_2$. — Prismen (aus Äther). F: 66°. Sehr leicht löslich in absol. Äther.

[α-Methyl-n-decyl]-isothiocyanat, [α-Methyl-n-decyl]-senföl, sek. n-Undecylsenföl $C_{12}H_{23}NS = CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot CH(CH_3) \cdot N:CS$. *B.* Durch Kochen von [α-methyl-n-decyl]-dithiocarbamidsaurem [α-Methyl-n-decyl]-amin mit $HgCl_2$ in alkoh. Lösung (P., *G.* **24** II, 285). — Flüssig. Siedet gegen 270° nicht unzersetzt. Kp_{17}: 163—164°.

3. ***5-Amino-2.8-dimethyl-nonan, Aminodiisoamylmethan, [Diisoamylcarbin]-amin*** $C_{11}H_{25}N = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2]_2CH \cdot NH_2$.

5-Dimethylamino-2.8-dimethyl-nonan, [Dimethylamino]-diisoamyl-methan $C_{13}H_{29}N = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2]_2CH \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Als Nebenprodukt in geringer Menge bei der Einw. von Dimethylformamid auf Isoamylmagnesiumchlorid, neben Isobutylacetaldehyd (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **31**, 1324). — Flüssigkeit von aminartigem Geruch. Kp_{15}: 110°. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

12. 1-Amino-dodecan, α-Amino-dodecan, prim. n-Dodecylamin $C_{12}H_{27}N = CH_3 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von N-Dodecyl-N'-tridecanoyl-harnstoff mit Kalilauge (LUTZ, *B.* **19**, 1440). Durch Reduktion von Laurinsäurenitril mit Natrium und

Alkohol (KRAFFT, *B.* **23**, 2363). Aus Laurinsäureamid durch Reduktion mit Natrium und Amylalkohol oder Äthylalkohol (SCHEUBLE, LÖBL, *M.* **25**, 348). — Krystallmasse. F: 25° (LU.), 27—28° (K.). Kp: 247—249° (LU.); Kp_{15}: 134—135° (K.). — $C_{12}H_{27}N + HCl$. Nädelchen (LU.). — $2C_{12}H_{27}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe glänzende Flitter (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 215° (LU.).

N-n-Dodecyl-N'-tridecanoyl-harnstoff $C_{26}H_{52}O_2N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{11} \cdot CH_3$. *B.* Aus Tridecanamid mit Brom und Natronlauge (LUTZ, *B.* **19**, 1440). — F: 100,5°.

13. 1-Amino-tridecan, α-Amino-tridecan, prim. n-Tridecylamin $C_{13}H_{29}N = CH_3 \cdot [CH_2]_{11} \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Destillieren von 1 Tl. N-Tridecyl-N'-myristyl-harnstoff mit 1 Tl. festem Kali (LUTZ, *B.* **19**, 1436; BLAU, *M.* **26**, 101). Aus N-Tridecyl-carbamidsäuremethylester durch Destillation mit festem Ätzkali (B.). — Glänzende fettige Masse von laugenartigem Geruch (L.). F: 27°; Kp: 265° (L.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (L.), kaum löslich in Wasser (B.). — $C_{13}H_{29}N + HCl$. Nadeln. Zersetzt sich bei 160°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und warmem Wasser, unlöslich in Äther (B.). — $2C_{13}H_{29}N + H_2SO_4$. Seideglänzende Nadeln. Zersetzt sich bei 200°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol (L.). — $2C_{13}H_{29}N + 2HCl + PtCl_4$. Glänzende gelbe Flitterchen (aus Alkohol) (L.). Zersetzt sich bei 233° (L.), bei 205° unter Schwärzung, ohne zu schmelzen (B.). Schwer löslich in heißem Alkohol (L.).

N-n-Tridecyl-carbamidsäure-methylester, N-n-Tridecyl-urethylan $C_{15}H_{31}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_{11} \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man gibt zu einer methylalkoh. Lösung von Myristinsäureamid Brom in CCl_4 und trägt in die erhaltene Lösung des Bromamids eine methylalkoh. Lösung von Natriummethylat ein; von dem gleichzeitig entstandenen Tridecylmyristylharnstoff trennt man durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol (BLAU, *M.* **26**, 99). — Blätter (aus 75%igem Alkohol). F: 53—54°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

N-n-Tridecyl-N'-myristyl-harnstoff $C_{28}H_{56}O_2N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{11} \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{12} \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Myristinsäureamid mit Kalilauge und Brom (REIMER, WILL, *B.* **18**, 2016; vgl. LUTZ, *B.* **19**, 1436). — Krystalle (aus Alkohol). F: 103°; unlöslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Alkohol, löslich in Äther (R., W.).

14. 1-Amino-tetradecan, α-Amino-tetradecan, prim. n-Tetradecylamin $C_{14}H_{31}N = CH_3 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion einer alkoh. Lösung von Myristinaldehydoxim mit Natriumamalgam; man hält die Lösung durch zeitweiligen Zusatz von Essigsäure stets sauer (KRAFFT, *B.* **23**, 2361). Durch Reduktion von Myristinsäurenitril, gelöst in Alkohol, mit Natrium (K.). Aus Bernsteinsäure-mono-[tetradecylamid] (s. u.) durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure (SHUKOW, SCHESTAKOW, *J. pr.* [2] **67**, 419). — Krystallinisch. F: 37°; Kp_{15}: 162° (K.). — $C_{14}H_{31}N + HCl$. Blättchen (aus Äther). Schwer löslich in kaltem Äther, leicht in Alkohol (K.). — $2C_{14}H_{31}N + 2HCl + PtCl_4$ (K.).

Bernsteinsäure-mono-n-tetradecylamid, N-n-Tetradecyl-succinamidsäure $C_{18}H_{35}O_3N = CH_3 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen des Oxims der γ-Keto-stearinsäure mit 5 Tln. konz. Schwefelsäure auf 70° (SHUKOW, SCHESTAKOW, Ж. **35**, 20; *C.* **1903 I**, 825; *J. pr.* [2] **67**, 419). — Nadeln. F: 123°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, unlöslich in Wasser.

15. 1-Amino-pentadecan, α-Amino-pentadecan, prim. n-Pentadecylamin $C_{15}H_{33}N = CH_3 \cdot [CH_2]_{13} \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus N-Pentadecyl-carbamidsäure-methylester durch Destillieren mit dem 3—4-fachen Gewicht Kalk (JEFFREYS, *B.* **30**, 900; *Am.* **22**, 21). Aus N-Pentadecyl-carbamidsäure-äthylester durch konz. Salzsäure bei 100° (CURTIUS, DELLSCHAFT, *J. pr.* [2] **64**, 435). Aus N.N'-Di-n-pentadecyl-harnstoff durch Destillation mit gelöschtem Kalk (C., D.). — Wachsartige, eigentümlich riechende Masse (J.); farblose Kryställchen (C., D.). F: 36,5° (J.), 34° (C., D.). Kp: 299—301° (C., D.). In Alkohol und Äther leicht löslich (C., D.). — Zieht an der Luft begierig Wasser und CO_2 an (J.). — $C_{15}H_{33}N + HCl$. Fettige blättrige Krystallmasse. Zersetzt sich bei höherer Temp., ohne zu schmelzen. In Wasser sehr wenig löslich, in Alkohol leicht (J.). — $2C_{15}H_{33}N + 2HCl + PtCl_4$. Nädelchen. Zersetzt sich bei 200° (C., D.). In Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich (J.).

N-n-Pentadecyl-carbamidsäure-methylester, N-n-Pentadecyl-urethylan $C_{17}H_{35}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_{13} \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Palmitinsäurechloramid durch

Natriummethylat in Methylalkohol (JEFFREYS, *B.* **30**, 899; *Am.* **22**, 19). Aus Palmitinsäureamid durch Einw. von Natriummethylat und Brom in Methylalkohol (J.). — Blättchen. F: 61—62°. Schwer löslich in kaltem Ligroin und Alkohol, leicht in Äther.

N-n-Pentadecyl-carbamidsäure-äthylester, N-n-Pentadecyl-urethan $C_{18}H_{37}O_2N$ $= CH_3\cdot[CH_2]_{13}\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Palmitinsäureamid durch Natriumäthylat und Brom in Alkohol (J., *Am.* **22**, 41). Aus Palmitinsäureazid und siedendem Alkohol (CURTIUS, DELLSCHAFT, *J. pr.* [2] **64**, 432). — Blättchen. F: 54° (J.), 51° (C., D.). Kp_{14}: 225° (J.).

N-n-Pentadecyl-carbamidsäure-chlorid $C_{16}H_{32}ONCl = CH_3\cdot[CH_2]_{13}\cdot CH_2\cdot NH\cdot COCl$. *B.* Aus salzsaurem n-Pentadecylamin und $COCl_2$ durch Erhitzen auf 100° im geschlossenen Rohr (JEFFREYS, *Am.* **22**, 26). — Spaltet beim Erhitzen nur langsam HCl ab.

N-n-Pentadecyl-harnstoff $C_{16}H_{34}ON_2 = CH_3\cdot[CH_2]_{13}\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem n-Pentadecylamin und Kaliumcyanat (JEFFREYS, *B.* **30**, 901; *Am.* **22**, 22). — F: 109°. Leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Ligroin.

N.N'-Di-n-pentadecyl-harnstoff $C_{31}H_{64}ON_2 = CH_3\cdot[CH_2]_{13}\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot[CH_2]_{13}\cdot CH_3$. *B.* Aus n-Pentadecylcarbonimid und n-Pentadecylamin (J., *Am.* **22**, 28). Aus Palmitinsäureazid in Äther durch siedendes Wasser (CURTIUS, DELLSCHAFT, *J. pr.* [2] **64**, 433). — Nadeln. F: 113° (J.), 110° (C., D.). Schwer löslich in heißem Alkohol (J.).

N.N'-Di-n-pentadecyl-thioharnstoff $C_{31}H_{64}N_2S = CH_3\cdot[CH_2]_{13}\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot[CH_2]_{13}\cdot CH_3$. *B.* Aus n-pentadecyl-dithiocarbamidsaurem n-Pentadecylamin durch Erhitzen im Druckrohr auf 100° (JEFFREYS, *Am.* **22**, 25). — F: 88,5°.

N-n-Pentadecyl-dithiocarbamidsäure $C_{16}H_{33}NS_2 = CH_3\cdot[CH_2]_{13}\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot SH$. *B.* Das n-Pentadecylamin-Salz entsteht aus n-Pentadecylamin und CS_2 in Äther (JEFFREYS, *Am.* **22**, 24). — n-Pentadecylamin-Salz $C_{16}H_{33}NS_2 + C_{15}H_{31}\cdot NH_2$. F: 99°.

Isocyansäure-n-pentadecylester, n-Pentadecylisocyanat, n-Pentadecylcarbonimid $C_{16}H_{31}ON = CH_3\cdot[CH_2]_{13}\cdot CH_2\cdot N:CO$. *B.* Aus n-Pentadecyl-carbamidsäure-chlorid durch Erhitzen mit CaO (JEFFREYS, *Am.* **22**, 27). — F: 8—14°.

n-Pentadecylisothiocyanat, n-Pentadecylsenföl $C_{16}H_{31}NS = CH_3\cdot[CH_2]_{13}\cdot CH_2\cdot N:CS$. *B.* Aus n-Pentadecylamin und CS_2 bei längerem Kochen mit Alkohol (JEFFREYS, *Am.* **22**, 25). — Flüssig. Zersetzt sich bei der Destillation im Vakuum. Nicht rein erhalten.

16. 1-Amino-hexadecan, α-Amino-hexadecan, prim. n-Hexadecylamin, Cetylamin $C_{16}H_{35}N = CH_3\cdot[CH_2]_{14}\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Man trägt in eine Lösung von 3 Tln. Palmitinsäurenitril in 30 Tln. absol. Alkohol 4 Tle. Natrium in kleinen Portionen ein, erwärmt dann allmählich im Ölbad bis 120°, gießt die warme Lösung in viel Wasser und säuert mit Salzsäure an. Das gefällte Hydrochlorid wird in wenig Alkohol gelöst und bei 0° mit viel Äther gefällt (KRAFFT, MOYE, *B.* **22**, 812). — Blätter. F: 45—46°. Kp: 330° (korr.); Kp_{15}: 187°. — Zieht schnell CO_2 an. — $C_{16}H_{35}N + HCl$. Blätter (aus Äther-Alkohol). Sehr leicht löslich in Alkohol. — Hydrojodid. F: 170—172° (Zers.). — $2C_{16}H_{35}N + 2HCl + PtCl_4$ (im Vakuum getrocknet).

Äthylcetylamin $C_{18}H_{39}N = CH_3\cdot[CH_2]_{14}\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus Cetylamin und überschüssigem Äthyljodid bei 150° (KRAFFT, MOYE, *B.* **22**, 814). — Krystallinische Masse. F: 27—28°. Siedet nicht unzersetzt bei 342° (korr.); Kp_{15}: 195° bis 196°. — $C_{18}H_{39}N + HI$. Blättchen (aus Äther-Alkohol). Zersetzt sich bei 162—166°.

Diäthylcetylamin $C_{20}H_{43}N = CH_3\cdot[CH_2]_{14}\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B* Aus 5 Tln. Cetyljodid und 2 Tln. Diäthylamin bei 150° (KRAFFT, MOYE, *B.* **22**, 814). — Blättrig-krystallinisch. F: 6—8°. Kp: 355° (korr.); Kp_{15}: 204—206°. — $2C_{20}H_{43}N + 2HCl + PtCl_4$.

Triäthylcetylammoniumjodid $C_{22}H_{48}NI = CH_3\cdot[CH_2]_{14}\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_3I$. *B.* Aus Diäthylcetylamin und Äthyljodid (KRAFFT, MOYE, *B.* **22**, 814). — F: 180—181° (Zers.).

Tricetylamin $C_{48}H_{99}N = (CH_3\cdot[CH_2]_{14}\cdot CH_2)_3N$. *B.* Aus Cetyljodid und NH_3 bei 150° (FRIDAU, *A.* **83**, 25). — Nadeln. F: 39° (F.). — Wird in äther. Lösung durch Brom nicht verändert (NORRIS, KIMBERLY, *Am.* **20**, 62). — $2C_{48}H_{99}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelber Niederschlag (F.).

17. 1-Amino-heptadecan, α-Amino-heptadecan, prim. n-Heptadecylamin $C_{17}H_{37}N = CH_3\cdot[CH_2]_{15}\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Aus N-Heptadecyl-N'-stearyl-harnstoff durch Schmelzen mit Kali (A. W. HOFMANN, *B.* **15**, 774), durch Erhitzen mit Salzsäure auf 200° (A. W. H.) oder am besten durch Erhitzen mit nicht ganz wasserfreiem Kalk (TURPIN, *B.* **21**, 2487). Durch Destillation von N-Heptadecyl-carbamidsäure-methylester mit Kalk (JEFFREYS, *Am.* **22**, 31). — Krystallinisch. F: 49°; Kp: 335—340° (T.). Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig (A. W. H.). Unlöslich in Wasser (A. W. H.). Löslich in Alkohol und Äther

(T.). — $C_{17}H_{37}N + HCl$. Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Alkohol (T.). — $2C_{17}H_{37}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystallflitter (A. W. H.).

N-n-Heptadecyl-carbamidsäure-methylester, N-n-Heptadecyl-urethylan $C_{19}H_{39}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Stearinsäureamid durch Einw. von Brom und Natriummethylat in Methylalkohol (97% Ausbeute) (JEFFREYS, *Am.* **22**, 30). — Blättchen. F: 63—64°.

N-n-Heptadecyl-carbamidsäure-äthylester, N-n-Heptadecyl-urethan $C_{20}H_{41}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus n-Heptadecyl-carbonimid und Alkohol (TURPIN, *B.* **21**, 2491). — Blättchen (aus Alkohol). F: 62°.

N-n-Heptadecyl-harnstoff $C_{18}H_{38}ON_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus n-Heptadecylamin und Kaliumcyanat beim Eindampfen der alkoh. Lösung (TURPIN, *B.* **21**, 2491). — F: 109°. Schwer löslich in Alkohol.

N.N'-Di-n-heptadecyl-harnstoff $C_{35}H_{72}ON_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Di-n-heptadecyl-thioharnstoff und HgO in Alkohol (TURPIN, *B.* **21**, 2491). — F: 75°. Schwer löslich in Alkohol.

N-n-Heptadecyl-N'-stearyl-harnstoff $C_{36}H_{72}O_2N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{16} \cdot CH_3$. *B.* Aus Stearinsäureamid mit Brom und Alkalilauge beim Erwärmen auf dem Wasserbade (A. W. HOFMANN, *B.* **15**, 761). — Blättchen. F: 112°.

N-n-Heptadecyl-thioharnstoff $C_{18}H_{38}N_2S = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Aus n-Heptadecylsenföl mit alkoh. Ammoniak bei 100° (TURPIN, *B.* **21**, 2490). — F: 110—111°. Schwer löslich in Alkohol.

N.N'-Di-n-heptadecyl-thioharnstoff $C_{35}H_{72}N_2S = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH_3$. *B.* Bei 20-stdg. Erhitzen von n-heptadecyl-dithiocarbamidsaurem n-Heptadecylamin mit Alkohol auf 100° (T., *B.* **21**, 2490). — F: 94°. Schwer löslich in Alkohol.

N-n-Heptadecyl-dithiocarbamidsäure $C_{18}H_{37}NS_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot SH$. *B.* Das n-Heptadecylamin-Salz entsteht aus n-Heptadecylamin mit CS_2 in Äther in der Kälte (TURPIN, *B.* **21**, 2489). — n-Heptadecylamin-Salz $C_{18}H_{37}NS_2 + C_{17}H_{35} \cdot NH_2$. Pulver. Schmilzt bei 90° unter Zers.

Isocyansäure-n-heptadecylester, n-Heptadecylisocyanat, n-Heptadecylcarbonimid $C_{18}H_{35}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH_2 \cdot N:CO$. *B.* Aus Stearinsäurechlorid und Natriumazid in Benzol (SCHROETER, *B.* **42**, 3359). — Flüssig. Kp_{17}: 208—209°.

n-Heptadecylisothiocyanat, n-Heptadecylsenföl $C_{18}H_{35}NS = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH_2 \cdot N:CS$. *B.* Entsteht neben wenig N.N'-Di-n-heptadecyl-thioharnstoff beim Erwärmen von Heptadecylamin mit CS_2 und Alkohol (TURPIN, *B.* **21**, 2490). — F: 32°. Destilliert unter Zers. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

18. Myricylamin $C_{30}H_{63}N = C_{30}H_{61} \cdot NH_2$.

Dimyricylamin $C_{60}H_{123}N = (C_{30}H_{61})_2NH$. *B.* Bei anhaltendem Einleiten von Ammoniak in Myricyljodid bei 120° (PIEVERLING, *A.* **183**, 351). — Krystallinisch. F: 78°.

2. Monoamine $C_nH_{2n+1}N$.

1. Amino-äthen, Amino-äthylen, Äthenyl-amin, Vinylamin $C_2H_5N = CH_2:CH \cdot NH_2$.

Die früher als Vinylamin aufgefaßte Verbindung C_2H_5N ist von HOWARD, MARCKWALD, *B.* **32**, 2036, (vgl.: M., *B.* **33**, 764; M., FROBENIUS, *B.* **34**, 3544) als Äthylenimin $\begin{matrix} CH_2 \\ \vdots \\ CH_2 \end{matrix} \!\!>\! NH$ erkannt worden. Sie wird daher unter den heterocyclischen Verbindungen, Syst. No. 3035, abgehandelt.

Trimethyl-vinyl-ammoniumhydroxyd, Neurin $C_5H_{13}ON = CH_2:CH \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. Vorbemerkung: Eine von LIEBREICH (*A.* **134**, 35) „Neurin" genannte Verbindung wurde von BAEYER (*A.* **140**, 306; **142**, 322; vgl. ferner WURTZ, *A. Spl.* **6**, 116, 197) als Cholin (s. Syst. No. 353) erkannt; dementsprechend ist in der älteren Literatur statt „Neurin" meist „Cholin" zu lesen (vgl. auch BRIEGER, Über Ptomaine [Berlin 1885], S. 31).

V. Neurin (Trimethylvinylammoniumhydroxyd) bezw. Salze desselben kommen vor: In den Nebennieren (LOHMANN, *C.* **1909** II, 43); im Harn (KUTSCHER, LOH., *H.* **48**, 5); in LIEBIGS Fleischextrakt (?) (KU., *Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel* **11**, 582;

vgl. KRIMBERG, *H.* **56**, 422); in gefaulten Lorcheln (Helvella esculenta) (BERLINERBLAU, *Mitteil. a. d. Naturforschenden Gesellsch. in Bern* **1888**, 126). — *B.* Aus Trimethyl-[β-brom-äthyl]-ammoniumbromid $(CH_3)_3N(CH_2\cdot CH_2Br)Br$ beim Behandeln mit Silberoxyd (A. W. HOFMANN, *C. r.* **47**, 559; *J.* **1858**, 339; vgl. auch BAEYER, *A.* **140**, 311) oder mit alkoh. Kalilauge bei 100° (LUCIUS, *Ar.* **245**, 247). Aus Trimethyl-[β-jod-äthyl]-ammoniumjodid durch Einw. von Silberoxyd (E. SCHMIDT, BODE, *A.* **267**, 311; vgl. auch BAEYER, *A.* **140**, 311; **142**, 323), in geringer Menge auch (neben Cholin) beim Erhitzen mit Silbernitrat auf dem Wasserbade (E. SCHMIDT, *A.* **267**, 303). Beim Erhitzen von Äthylenbromid in alkoh. Lösung mit 2 Mol.-Gew. Trimethylamin auf 100°, neben vielen anderen Produkten (E. SCHMIDT, KLEINE, *A.* **337**, 82, 85). Aus salzsaurem Cholin durch Einw. von faulendem Blut und von Heuinfus (E. SCHMIDT, WEISS, *C.* **1887**, 1345). Entsteht neben anderen Produkten bei 5—6-tägiger Fäulnis von Fleisch (BRIEGER, *B.* **16**, 1190, 1406; **17**, 516, 1137).

Sirupöse Flüssigkeit, die an der Luft begierig CO_2 anzieht und dadurch in eine krystallinische zerfließliche Masse übergeht (GULEWITSCH, *H.* **26**, 176). Treibt Ammoniak schon in der Kälte aus seinen Salzen aus (GU., *H.* **26**, 176). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] **33**, 367. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **9**, 84. — Neurin wird durch heiße verd. Salpetersäure nicht verändert; mit Permanganat in sodaalkal. Lösung entsteht etwas Trimethylamin (E. SCHMIDT, WAGNER, *A.* **337**, 62, 64). Bromwasserstoffsaures Neurin wird durch nascenten Wasserstoff weder in saurer noch in alkal. Lösung reduziert (SCH., W., *A.* **337**, 66). Es liefert mit Brom in Alkohol Trimethyl-[α.β-dibrom-äthyl]-ammoniumbromid, in Wasser oder Chloroform das Perbromid $(CH_3)_3N(CHBr\cdot CH_2Br)Br_3$ (BODE, *A.* **267**, 278). Neurin wird von rauchender Jodwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temp. nicht verändert, auf dem Wasserbade unter Druck entsteht Trimethyl-[β-jod-äthyl]-ammoniumjodid $(CH_3)_3N(CH_2\cdot CH_2I)I$ (E. SCHMIDT, *A.* **267**, 301). Bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf die wäßrige Lösung von salzsaurem Neurin entsteht Trimethyl-chloroxyäthyl-ammoniumchlorid $(CH_3)_3N[CH(OH)\cdot CH_2Cl]Cl$ oder $(CH_3)_3N[CHCl\cdot CH_2\cdot OH]Cl$ (s. u.) (BODE, *A.* **267**, 288). Mit schwefliger Säure entsteht Taurobetain $(CH_3)_3\overline{N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot O}$ (E. SCHMIDT, WAGNER, *A.* **337**, 63). Verd. wäßr. Lösungen von Neurin können ohne Zers. gekocht werden, aus konz. Lösungen entweicht dagegen beim Kochen Trimethylamin (GULEWITSCH, *H.* **26**, 187). Salzsaures Neurin kann mit verd. Salzsäure auf dem Wasserbade ohne Zers. erwärmt werden (GU.). Es wird in verd. Lösung weder beim Kochen mit konz. Barytwasser noch bei der Einw. von alkoh. Natriumäthylat in der Kälte zersetzt (GU.).

Neurin ist sehr giftig. Physiologische Wirkung: BRIEGER, *B.* **17**, 516; Über Ptomaine [Berlin 1885], S. 28; MOTT, HALIBURTON, *C.* **1899** II, 61.

Mikrochemischer Nachweis: BOLLAND, *M.* **29**, 976. Verhalten gegen Alkaloidreagenzien: Salzsaures Neurin wird in wäßr. Lösung gefällt durch Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Kaliumwismutjodid, Kaliumcadmiumjodid, Kaliumzinkjodid, Kaliumquecksilberjodid, Jodjodkalium, Bromwasser, Goldchlorid, Quecksilberchlorid und Platinchlorid, Gerbsäure und Pikrinsäure, dagegen nicht durch Quecksilbercyanid (GULEWITSCH, *H.* **26**, 177). Zum Unterschiede von salzsaurem Cholin entstehen diese Niederschläge in viel verdünnteren Lösungen (GU.). Trennung von Neurin und Cholin s. bei Cholin, Syst. No. 353.

Salze. Chlorid. Sehr hygroskopisch (LUCIUS, *Ar.* **245**, 247). — $C_5H_{12}N\cdot Br$. Hygroskopische Warzen. F: 193°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (BODE, *A.* **267**, 276). — $C_5H_{12}N\cdot I$. Nadeln. F: 196°. Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol (BODE). — $C_5H_{12}N\cdot O\cdot CrO_2\cdot OH + H_2O$. Gelbrote Nadeln (aus Wasser). Schmilzt rasch erhitzt bei 278°. Schwer löslich in kaltem Wasser (CRAMER, *C.* **1904** I, 1645). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — $C_5H_{12}N\cdot Cl + AuCl_3$. Lange gelbe Nadeln. Schmilzt unter Zers. bei 228—232° (GULEWITSCH, *H.* **26**, 184), bei 238—239° (E. SCHMIDT, KLEINE, *A.* **337**, 85), bei raschem Erhitzen bei 248° (KUTSCHER, LOHMANN, *H.* **48**, 5; KU., *Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel* **11**, 582). 100 Tle. Wasser lösen bei 21,5° 0,297 Tle. Salz (GU.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol, aus dem es durch Äther gefällt wird (GU.). — $C_5H_{12}N\cdot Cl + HgCl_2$. Krystalle. F: 198,5° bis 199,5° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Wasser (GU.). — $C_5H_{12}N\cdot Cl + 6HgCl_2$. Trikline (GU., *Z. Kr.* **32**, 423) Tafeln. F: 230,5—234° (Zers.). Schwerer löslich in Wasser als die vorhergehende Verbindung (GU., *H.* **26**, 185). — $2C_5H_{12}N\cdot Cl + PtCl_4$. Regulär (GU., *Z. Kr.* **32**, 422). Schmilzt unter starker Zers. bei 195,5—198° (GU., *H.* **26**, 182), bei 213° (LUCIUS, *Ar.* **245**, 247), bei 213—214° (BODE, *A.* **267**, 275). Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser (BODE). 100 Tle. Wasser lösen bei 20,5° 2,66 Tle. Salz (GU., *H.* **26**, 183).

Trimethyl-chloroxyäthyl-ammoniumchlorid $C_5H_{13}ONCl_2 = HO\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot N(CH_3)_3Cl$ oder $CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot N(CH_3)_3Cl$. *B.* Aus Trimethylvinylammoniumchlorid $CH_2:CH\cdot N(CH_3)_3Cl$ und wäßr. unterchloriger Säure (BODE, *A.* **267**, 289). — Wird von Sn + HCl zu Trimethyl-chloräthyl-ammoniumchlorid reduziert. Gibt mit Silberoxyd Trimethyl-

[α.β-dioxy-äthyl)-ammoniumchlorid $HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot N(CH_3)_3Cl$. — $2C_5H_{13}OClN\cdot Cl+PtCl_4$. Orangefarbene Prismen. F: 205—207°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser.

Trimethyl-chloräthyl-ammoniumchlorid $C_5H_{13}NCl_2 = C_2H_4Cl\cdot N(CH_3)_3Cl$. *B.* Aus Trimethyl-chloroxyäthyl-ammoniumchlorid (S. 204) mit Sn + HCl (BODE, *A.* **267**, 290). — $2C_5H_{13}ClN\cdot Cl+PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag. F: 260°. Sehr wenig löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser.

Diäthyl-vinyl-amin $C_6H_{13}N = CH_2:CH\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Diäthyl-[β-oxy-äthyl]-amin mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,51) und rotem Phosphor im geschlossenen Rohr auf 200° (LADENBURG, *B.* **15**, 1148). — $C_6H_{13}N+HCl+AuCl_3$. Gelbe Prismen (aus Wasser). F: 138—140°.

Triäthyl-vinyl-ammoniumchlorid $C_8H_{18}NCl = CH_2:CH\cdot N(C_2H_5)_3Cl$. *B.* Aus Triäthyl-[β-brom-äthyl]-ammoniumbromid durch alkoh. Kalilauge (LUCIUS, *Ar.* **245**, 252). — $2C_8H_{18}N\cdot Cl+PtCl_4$. Orangerote Krystalle (aus Wasser). F: 208° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Trimethyl-[β-brom-vinyl]-ammoniumhydroxyd $C_5H_{12}ONBr = CHBr:CH\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Aus Trimethyl-[α.β-dibrom-äthyl]-ammoniumbromid entsteht das Bromid durch Behandeln mit 1 Mol.-Gew. alkoh. Kalilauge (BODE, *A.* **267**, 283), das Nitrat durch Kochen mit wäßr. Silbernitratlösung (E. SCHMIDT, WAGNER, *A.* **337**, 65). — Salze. $C_5H_{11}BrN\cdot Br$. Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 146—147° (B.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in warmem Chloroform (B., *A.* **267**, 283, 285). Liefert mit Brom in Chloroform ein unbeständiges Perbromid, das leicht in Trimethyl-[α.β.β-tribrom-äthyl)-ammoniumbromid übergeht (B.). Wird durch 2 Mol.-Gew. alkoh. Kalilauge in Trimethyl-äthinyl-ammoniumhydroxyd $CH:C\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ übergeführt (B.). — $C_5H_{11}BrN\cdot Cl+AuCl_3$. Gelbe Prismen (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 223° (B.), 210° (SCH., W.). Ziemlich schwer löslich in Wasser (B.). — $2C_5H_{11}BrN\cdot Cl+PtCl_4$. Gelbe Säulen oder Blättchen. F: 201° (SCH., W.), 202° (B.). Löslich in Wasser (B.).

2. Amine C_3H_7N.

1. ***1-Amino-propen-(1), α-Amino-α-propylen, Propenylamin*** $C_3H_7N = CH_3\cdot CH:CH\cdot NH_2$ von HIRSCH (*B.* **23**, 968) und GABRIEL, v. HIRSCH (*B.* **29**, 2747) ist jetzt als Methyldimethylenimin $\begin{matrix}CH_3\cdot CH\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!NH$ anzusehen und daher unter Syst. No. 3036 eingeordnet.

2. ***3-Amino-propen-(1), γ-Amino-α-propylen, Allylamin*** $C_3H_7N = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Aus Allylisocyanat durch Kochen mit konz. Kalilauge (CAHOURS, A. W. HOFMANN, *A.* **102**, 301). Bei der Einw. von Ammoniak auf Allyljodid (C., A. W. H.). Aus Allylsenföl in Alkohol durch Behandlung mit Zink und Salzsäure (OESER, *A.* **134**, 8). Aus Allylsenföl und dem gleichen Vol. konz. Schwefelsäure (A. W. HOFMANN, *B.* **1**, 182; RINNE, *A.* **168**, 262; vgl. GABRIEL, ESCHENBACH, *B.* **30**, 1124). — *Darst.* Man kocht Allylsenföl mit der 4-fachen Menge 20%iger Salzsäure, bis — nach etwa 5 Stdn. — alles Öl gelöst ist (GA., E., *B.* **30**, 1125). Man erwärmt die Verbindung des Hexamethylentetramins mit Allyljodid $C_6H_{12}N_4+C_3H_5I$ (Bd. I, S. 588) mit 3 Mol.-Gew. verd. Salzsäure und 12 Mol.-Gew. Alkohol von 95 Vol.-Proz. (DELÉPINE, *Bl.* [3] **17**, 294).

Farblose Flüssigkeit von durchdringend ammoniakalischem Geruch und brennendem Geschmack, welche Tränen der Augen und Niesen hervorruft (OESER, *A.* **134**, 10). $Kp_{756,2}$: 56—56,5° (R. SCHIFF, *B.* **19**, 565). Kp: 53,2—53,4° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **55**, 697), 58° (OE.; RINNE, *A.* **168**, 262). D_4^4: 0,7799; D_{15}^{15}: 0,7688; D_{30}^{30}: 0,7436; D_{25}^{25}: 0,7583 (PE.). $D_4^{21,8}$: 0,7613 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 214). $D^{10,5}$: 0,7754; D^{11}: 0,7775; $D^{17,5}$: 0,7693; D^{19}: 0,7684 (GLADSTONE, *Soc.* **45**, 246). D_4^{56}: 0,7261 (R. SCH.). — Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar (OE.). — $n_\alpha^{21,8}$: 1,41645; $n_D^{21,8}$: 1,41943; $n_\gamma^{21,8}$: 1,43307 (BR.). $n_D^{10,5}$: 1,4272; n_D^{11}: 1,4260; $n_D^{17,5}$: 1,4228; n_D^{19}: 1,4200 (GL.). — Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* **66**, 388. Viscosität: COLSON, *C. r.* **113**, 742. — Bildungswärme von flüssigem Allylamin: LEMOULT, *C. r.* **143**, 748; *A. ch.* [8] **10**, 414. Mol. Verbrennungswärme von Allylamin-Dampf bei konstantem Druck: 531,3 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* **52**, 343). Mol. Verbrennungswärme von flüssigem Allylamin bei konstantem Druck: 526,8 Cal. (LEM.). — Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* **55**, 749. — Geschwindigkeit der Verseifung von Äthylacetat durch Allylamin: OSTWALD, *J. pr.* [2] **35**, 119. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $5,7\times 10^{-5}$ (BREDIG, *Ph. Ch.* **13**, 305; vgl. OSTWALD, *J. pr.* [2] **33**, 362). Einfluß der Temp. auf den

Wert der elektrolytischen Dissoziationskonstante: HANTZSCH, SEBALD, *Ph. Ch.* **30**, 297. — Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **9**, 100, 133.

Einw. der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 779. Allylamin wird in salzsaurer Lösung durch Ozon zu Formaldehyd und Aminoacetaldehyd oxydiert (HARRIES, REICHARD, *B.* **37**, 613). Addiert in halogenwasserstoffsaurer Lösung 2 At.-Gew. Brom unter Bildung der Salze von β.γ-Dibrom-α-amino-propan (HENRY, *B.* **8**, 399; PAAL, HERMANN, *B.* **22**, 3077; vgl. LINNEMANN, *A.* **163**, 370). Analog entsteht mit Chlorjod Chlorjodaminopropan (S. 152) (HENRY). Durch Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 100° entsteht bromwasserstoffsaures β-Brompropylamin (GABRIEL, WEINER, *B.* **21**, 2675). Über die analoge Reaktion mit Jodwasserstoffsäure vgl.: A. W. HOFMANN, *Sitzungsber. Kgl. Preuß. Akad. Wiss. Berlin* **1884**, 1229 Anm. 1; GABRIEL, WEINER, *B.* **21**, 2675; FRÄNKEL, *B.* **30**, 2506. Allylamin liefert bei der Einw. von salpetriger Säure ausschließlich Allylalkohol (HENRY, *C. r.* **145**, 1248). Einw. von Thionylchlorid: MICHAELIS, JACOBI, *B.* **26**, 2158. Nitrosylchlorid in Toluol erzeugt etwas Allylchlorid (SSOLONINA, Ж. **30**, 443; *J.* **1898**, 1385). — Allylamin reagiert mit Methyljodid leicht unter Bildung von Methylallylamin (PARTHEIL, VON BROICH, *B.* **30**, 619); bei Anwendung äquimolekularer Mengen entsteht nach BONO (*R. A. L.* [4] **2** II, 68; *B.* **20** Ref., 137) in bedeutender Menge Trimethylallylammoniumjodid. Acetylierungsgeschwindigkeit: POTOZKI, Ж. **35**, 339; *C.* **1903** II, 339. Allylamin gibt mit p-Toluolsulfochlorid in alkal. Lösung p-Toluolsulfonsäure-allylamid (WEDEKIND, *B.* **42**, 3941). 3 Mol.-Gew. Allylamin reagieren mit 2 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid unter Bildung der Verbindung $(C_6H_5\cdot N{:}N)_2N\cdot C_3H_5$ (Syst. No. 2251) (GOLDSCHMIDT, BADL, *B.* **22**, 941).

$C_3H_7N + HCl$. Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 105—110° (DELÉPINE, *Bl.* [3] **17**, 296). — $2C_3H_7N + H_2SO_4$. Erstarrt über H_2SO_4 langsam krystallinisch. Sehr hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (ANDREASCH, *M.* **5**, 35). — $C_3H_7N + HCl + PtCl_2$. Hellockerfarbene, kugelförmig gruppierte Nadeln (LIEBERMANN, PAAL, *B.* **16**, 530). — $2C_3H_7N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Tafeln. Löslich in Wasser (CAHOURS, A. W. HOFMANN, *A.* **102**, 303). Liefert beim Kochen mit Wasser die Verbindung $C_3H_7N + HCl + PtCl_2$ (LI., P.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

Verbindung $C_5H_6ONCl_3$. (Die Konstitution dieser Verbindung ist unsicher; vgl. HELLER, *A.* **332**, 265). *B.* Aus Allylamin und Perchloraceton (CLOËZ, *A. ch.* [6] **9**, 216). — Tafeln. F: 45°. Unzersetzt flüchtig. Löslich in Alkohol und Chloroform.

Methylallylamin $C_4H_9N = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus Allylamin und Methyljodid (PARTHEIL, VON BROICH, *B.* **30**, 619). — Flüssig. Kp: 64—66°. Mischbar mit Wasser. — $2C_4H_9N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. F: 164°. Unlöslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser.

Dimethylallylamin $C_5H_{11}N = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Bei 24-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Allylbromid mit 2 Mol.-Gew. Dimethylamin in 70%iger alkoh. Lösung (PARTHEIL, VON BROICH, *B.* **30**, 619). Durch mehrstündiges Erhitzen von Allyljodid mit 33%iger alkoh. Dimethylaminlösung auf 150° (KNORR, ROTH, *B.* **39**, 1427). Neben Dimethylamin, Tetramethyl-trimethylendiamin und Diisopropenyläther (Bd. I, S. 435), durch Destillieren der Verbindung $Cl(CH_3)_2N\!<\!\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}\!>\!N(CH_3)_2Cl$ mit der doppelten Menge wäßr. Kalilauge (1 : 1) (K., R., *B.* **39**, 1427). — Öl. Kp_{743}: 64° (korr.) (K., R.). Mischbar mit Wasser, Alkohol, Äther (K., R.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — $2C_5H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Rotbraune Krystalle. Unlöslich in Alkohol (P., v. B.).

Trimethylallylammoniumhydroxyd $C_6H_{15}ON = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Allyljodid und Trimethylamin in wäßr. (H. MALBOT, A. MALBOT, *Bl.* [3] **7**, 138) oder alkoh. Lösung (WEISS, *A.* **268**, 147; EMDE, *Ar.* **247**, 376). Aus 1 Mol.-Gew. Allylamin und 1 Mol.-Gew. Methyljodid unter Kühlung (BONO, *R. A. L.* [4] **2** II, 68; *B.* **20** Ref., 137). Das Hydroxyd entsteht aus Trimethyl-[γ-jod-propyl]-ammoniumjodid beim Kochen mit Silberoxyd bezw. mit alkoh. Kali (PARTHEIL, *A.* **268**, 174) oder aus Trimethyl-[γ-brom-propyl]-ammoniumbromid mit alkoh. Kalilauge im Wasserbade (LUCIUS, *Ar.* **245**, 250). — Bei der Zers. von Trimethylallylammoniumhydroxyd durch Erhitzung entstehen Trimethylamin und Acrolein (COLLIE, SCHRYVER, *Soc.* **57**, 776), neben geringeren Mengen anderer Produkte. Bei der trocknen Destillation von Trimethylallylammoniumjodid mit KOH erhielt BONO (*R. A. L.* [4] **2** II, 69; *B.* **20** Ref., 137) Trimethylamin und α-Methyl-β-äthyl-acrolein (?). — Physiologische Wirkung: H. MEYER, *Ar.* **242**, 706. — Chlorid. Sehr hygroskopisch (EMDE). — $C_6H_{14}N\cdot Br$. Säulenförmige Krystalle (PARTHEIL, *A.* **268**, 155). — $C_6H_{14}N\cdot I$. Hygroskopische Krystalle (aus Alkohol + Äther) (P.; E.). F: 104°

(P.). — $C_6H_{14}N \cdot Cl + AuCl_3$. Goldgelbe Blätter. F: 210° (W.), 211° (E.). — $C_6H_{14}N \cdot Cl + PtCl_2$. Citronengelbe Warzen (W.). — $2C_6H_{14}N \cdot Cl + PtCl_4$. Orangerote Oktaeder oder Blättchen. Schmilzt unter Zers. bei 215° (W.; P.), 215—216° (L.), 228—229° (E.). Leicht löslich in Wasser (L.).

Äthylallylamin $C_5H_{11}N = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen von Allylamin und Äthyljodid, im geschlossenen Rohr, zum Schluß bei 100°, neben Diäthylallylamin (RINNE, *A.* **168**, 262). — Flüssigkeit von ammoniakalischem Geruch. Kp: 84° (R.). Mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbar (R.). — Gibt, bei 400—500° über Bleioxyd geleitet, viel Pyrrol, CO_2, NH_3 und etwas Pyridin (?) (KOENIGS, *B.* **12**, 2344). Liefert bei 2—3-tägigem Erhitzen mit 3,5 Tln. konz. Schwefelsäure auf 130—140° Äthyl-[β-oxy-propyl]-amin (LIEBERMANN, PAAL, *B.* **16**, 531, 533). — Salze. $C_5H_{11}N + HCl$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol (R.). — $2C_5H_{11}N + H_2SO_4$. Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (R.). — $C_5H_{11}N + HCl + PtCl_2$. Citronengelbe Nadeln. Schwärzt sich bei 200°, schmilzt unter Zers. bei 220° (LIEBERMANN, PAAL, *B.* **16**, 530). — $2C_5H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Erweichen bei 154—156° (L., P., *B.* **16**, 526). Leicht löslich in Wasser (R.). Liefert bei längerem Kochen mit Wasser das Salz $C_5H_{11}N + HCl + PtCl_2$ (L., P.).

Diäthylallylamin $C_7H_{15}N = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Neben Äthylallylamin durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Äthyljodid auf 1 Mol.-Gew. Allylamin im geschlossenen Rohr, zum Schluß bei 100° (RINNE, *A.* **168**, 265). — Flüssig. Kp: 100—103° (R.), 110—113° (LIEBERMANN, PAAL, *B.* **16**, 526). Löst sich in 20 Vol. Wasser bei 18°; die Lösung trübt sich beim Erwärmen (R.). — Liefert bei 2—3-tägigem Erhitzen mit 3,5 Tln. konz. Schwefelsäure auf 130—140° Diäthyl-[β-oxy-propyl]-amin (L., P.). — Salze. $C_7H_{15}N + HCl$. Sehr leicht lösliche Krystalle (R.). — $C_7H_{15}N + HCl + PtCl_2$. Chamoisfarbene, kugelförmig vereinigte Nädelchen, die bei 189° schmelzen (L., P.). — $2C_7H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Hellorange gefärbte, spießige Krystalle. F: 128—130° (L., P.). Liefert beim Kochen mit Wasser das Salz $C_7H_{15}N + HCl + PtCl_2$ (L., P.).

Triäthylallylammoniumhydroxyd $C_9H_{21}ON = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_3 \cdot OH$. *B.* Das Bromid bezw. Jodid entsteht aus Triäthylamin und Allylbromid (REBOUL, *C. r.* **92**, 1423; *J.* **1881**, 408) bezw. Allyljodid (WEDEKIND, PASCHKE, *B.* **43**, 1306). Das Hydroxyd entsteht aus Triäthyl-[γ-brom-propyl]-ammoniumbromid mit alkoh. Kalilauge (LUCIUS, *Ar.* **245**, 254). — Salze. $C_9H_{20}N \cdot Cl$. Zerfließliche Blättchen (R.). — $C_9H_{20}N \cdot Br$. Sehr zerfließliche Krystalle. Zerfällt bei der Destillation unter Zusatz von etwas Wasser in Diäthylamin, Triäthylamin, Äthylbromid, Allylbromid und Äthylen (R., *C. r.* **92**, 1464; *J.* **1881**, 408). — Jodid. In Chloroformlösung beständig (W., P., *B.* **43**, 1308). — $2C_9H_{20}N \cdot Cl + PtCl_4$ (R., *C. r.* **92**, 1423; *J.* **1881**, 408). Orangerote Krystalle. F: 213° (Zers.) (L.).

Propylallylamin $C_6H_{13}N = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Allylamin und 1 Mol.-Gew. Propyljodid, zuletzt bei 100° (LIEBERMANN, PAAL, *B.* **16**, 526). Kp: 110—114°. D^{18}: 0,7708. Löslich in 15—20 Tln. Wasser (L., P.). — Liefert bei 2—3-tägigem Erwärmen mit 3,5 Tln. konz. Schwefelsäure auf 130—140° Propyl-[β-oxy-propyl]-amin (L., P.). — Salze. $2C_6H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Krystalle. — Saures Oxalat $C_6H_{13}N + C_2H_2O_4$. Nadeln. Schwer löslich in Alkohol. — Neutrales Oxalat. Zerfließliche Blätter. Sehr leicht löslich in Alkohol. Verliert bei 100° die Hälfte des Amins.

Dipropylallylamin $C_9H_{19}N = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$. *Darst.* 15 g Dipropylamin und 9 g Allylbromid werden in Benzollösung erwärmt (MENSCHUTKIN, Ж. **31**, 43; *C.* **1899** I, 1067). — Kp: 145—150° (LIEBERMANN, PAAL, *B.* **16**, 527), 150—152° (M.). D^{16}: 0,7587 (M.). Löslich in 50 Tln. Wasser (L., P.). — Liefert bei 2—3-tägigem Erwärmen mit 3,5 Tln. konz. Schwefelsäure auf 130—140° Dipropyl-[β-oxy-propyl]-amin (L., P.). Liefert mit Bromcyan Dipropylcyanamid (v. BRAUN, *B.* **33**, 2734). — Salze. Hydrochlorid. Zerfließlich (M.). — $C_9H_{19}N + HCl + AuCl_3 + 2H_2O$. Schmilzt unter Abscheidung von Gold bei 88—89° (M.). — $C_9H_{19}N + HCl + PtCl_2$. Citronengelbe Nadeln. F: 152—153°. Ziemlich schwer löslich in Wasser (L., P.). — $2C_9H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote, rhombische (BÄRWALD, *B.* **16**, 527) Krystalle (aus Wasser). Kocht man das Chloroplatinat einige Zeit mit Wasser, so entsteht das Salz $C_9H_{19}N + HCl + PtCl_2$ (L., P.). — $2C_9H_{19}N + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Hell orangefarbene Krystalle (M.).

Isobutylallylamin $C_7H_{15}N = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Allylamin und Isobutylbromid in äquimolekularen Mengen (PAAL, HEUPEL, *B.* **24**, 3043). — Flüssigkeit von durchdringendem Geruch. Kp: 123°. In Wasser leicht löslich. — Salze. $C_7H_{15}N + HCl$. Blättchen. F: 216°. Äußerst löslich in Wasser. — $C_7H_{15}N + HBr$. Blätter (aus Alkohol + Äther). F: 222°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_7H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus heißem Wasser). F: 140°. — $2C_7H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Rote Krystalle. F: 182°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Saures Oxalat $C_7H_{15}N + C_2H_2O_4$. Tafeln. F: 221°. Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

Isoamylallylamin $C_8H_{17}N = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Allylamin und Isoamylbromid in äquimol. Mengen, zuletzt bei 100° (LIEBERMANN, PAAL, *B.* **16**, 525, 531). — Kp: 148—153°. D_{18}^{18}: 0,7777. Fast unlöslich in Wasser. — Bei längerem Erwärmen mit 3,5 Tln. konz. Schwefelsäure auf 130—140° entsteht [β-Oxy-propyl]-isoamylamin.

Diallylamin $C_6H_{11}N = (CH_2:CH \cdot CH_2)_2 \cdot NH$. *B.* Aus Allylamin und Allylbromid (LADENBURG, *B.* **14**, 1879). Aus Allylamin und Allylchlorid auf dem Wasserbade (LIEBERMANN, HAGEN, *B.* **16**, 1641). — Kp: 111° (LA.), 111—112° (LIE., H.). — Verhalten gegen konz. Schwefelsäure: LIE., H.

Methyldiallylamin $C_7H_{13}N = (CH_2:CH \cdot CH_2)_2N \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Allylbromid mit 2 Mol.-Gew. Methylamin in wäßr. Lösung auf 100° (PARTHEIL, VON BROICH, *B.* **30**, 618). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 112°.

Triallylamin $C_9H_{15}N = (CH_2:CH \cdot CH_2)_3N$. *B.* Bei der Destillation von Tetraallylammoniumhydroxyd (CAHOURS, A. W. HOFMANN, *A.* **102**, 304). Aus Allylchlorid und alkoh. Cyankalium in der Kälte, neben anderen Produkten (PINNER, *B.* **12**, 2054). Aus 1 Mol.-Gew. Allylchlorid und 1 Mol.-Gew. wäßr. Ammoniak bei längerem Stehen in der Kälte (H. MALBOT, *Bl.* [2] **50**, 89). Aus 1 Mol.-Gew. Allylamin und 1 Mol.-Gew. Allylchlorid durch 8—10-stdg. Erhitzen im Wasserbade (LIEBERMANN, HAGEN, *B.* **16**, 1641). — *Darst.* Man destilliert Tetraallylammoniumbromid mit überschüssigem, frisch geschmolzenem Ätzkali (GROSHEINTZ, *Bl.* [2] **31**, 391). — Flüssigkeit von sehr unangenehmem Geruch. Kp: 150° (L., HA.), 150—151° (PINNER), 155—156° (korr.) (ZANDER, *A.* **214**, 152). $D^{14,3}$: 0,8094. Ausdehnung: Z. — Wird aus der wäßr. Lösung durch Kaliumhydroxyd abgeschieden (G.). — Verhalten gegen konz. Schwefelsäure: L., HA. — Salze. Hydrochlorid. Zerfließliche, sehr leicht lösliche Krystalle (P.). — $2C_9H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Prismen. Ziemlich löslich (P.).

Tetraallylammoniumhydroxyd $C_{12}H_{21}ON = (CH_2:CH \cdot CH_2)_4N \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht als Hauptprodukt bei der Einw. von wäßr. Ammoniak auf Allyljodid bei gewöhnlicher Temp. (CAHOURS, A. W. HOFMANN, *A.* **102**, 305) oder bei 100° (MALBOT, *A. ch.* [6] **13**, 487). Das Chlorid entsteht neben Triallylamin aus 1 Mol.-Gew. Allylchlorid und 1 Mol.-Gew. wäßr. Ammoniak bei 100—140° (M., *Bl.* [2] **50**, 89). — *Darst.* Man leitet Ammoniak in eine alkoholische Lösung von Allylbromid und reinigt die ausgeschiedene Krystallmasse durch Umkrystallisieren aus absol. Alkohol unter Zusatz von etwas Äther (GROSHEINTZ, *Bl.* [2] **31**, 390); aus den Salzen scheidet man durch Behandlung mit Silberoxyd die freie Base ab (C., A. W. H.). — Stark kaustische Flüssigkeit, die bei der Destillation unter Bildung von Triallylamin zerfällt (C., A. W. H.). — Salze. Bromid. Kleine Krystalle. Löslich in Wasser und Alkohol, wenig löslich in Äther (G.). — Jodid $C_{12}H_{20}N \cdot I$. Krystalle. Unlöslich in konz. Kalilauge (C., A. W. H.). Löslich in Wasser unter bedeutender Temperaturerniedrigung (ORLOW, *C.* **1897** I, 1156). — Tetraallylammoniumalaun $(C_{12}H_{20}N)Al(SO_4)_2 + 12H_2O$. Krystalle. Sehr wenig löslich in Wasser, wasserfrei leicht löslich in Wasser (O.). — Chloroplatinat. $2C_{12}H_{20}N \cdot Cl + PtCl_4$. Wenig löslich (M., *A. ch.* [6] **13**, 488).

Allylisocyanid, Allylcarbylamin $C_4H_5N = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot N:C<$. *B.* Aus Allyljodid und Silbercyanid (LICKE, *A.* **112**, 316; vgl. GUILLEMARD, *A. ch.* [8] **14**, 416). — Kp: 98° (G.). D^{17}: 0,797 (G.). Molekulare Verbrennungswärme von flüssigem Allylisocyanid bei konstantem Vol.: 608,8 Cal. (G.; vgl. LEMOULT, *C. r.* **148**, 1603).

Ameisensäure-allylamid, N-Allyl-formamid, Formylallylamin $C_4H_7ON = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CHO$. *Darst.* Man erhitzt 150 g Allylsenföl mit 66 g Ameisensäure 1—2 Tage am Rückflußkühler unter Druck auf 120° (CLAYTON, *B.* **28**, 1666). — Öl. Kp_{15}: 109°. D^0: 1,0078.

Essigsäure-allylamid, N-Allyl-acetamid, Acetylallylamin $C_5H_9ON = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt 150 g Allylsenföl mit 90 g Essigsäure am Rückflußkühler unter Druck 1,5 Tage auf 120° (CLAYTON, *B.* **28**, 1666). Man versetzt Allylamin mit der 3-fachen Menge Essigsäureanhydrid unter Kühlung und erhitzt dann noch 1 Std. auf 100° (CHIARI, *M.* **19**, 572). — Schwach knoblauchartig riechende Flüssigkeit. Wird bei —20° zähflüssig (CH.). Kp: 215° (CL.); Kp_{17}: 118—119° (CH.); Kp_{13}: 109—112° (CL.). D^0: 0,9724; D^{15}: 0,9608 (CL.). Mit Wasser, Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischbar (CH.). — Beim Erhitzen mit salzsaurem Anilin auf 180° entsteht 2.5-Dimethyl-1-phenyl-dihydroglyoxalin

$$\begin{array}{l} CH_2 \text{———} N \\ CH_3 \cdot CH \cdot N(C_6H_5) \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$$

(Syst. No. 3461) (CL.). — Hydrochlorid $C_5H_9ON + HCl$. Hygroskopische Krystalle (CL.).

Trichloressigsäure-allylamid, N-Allyl-trichloracetamid $C_5H_6ONCl_3 = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CCl_3$. Eine Verbindung $C_5H_6ONCl_3$, die von CH. CLOËZ (*A. ch.* [6] **9**, 216)

als Trichloressigsäure-allylamid beschrieben worden ist, aber wahrscheinlich eine andere Konstitution gehabt hat, s. bei Allylamin, S. 206.

Thioessigsäure-allylamid, N-Allyl-thioacetamid $C_5H_9NS = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot CH_3$. *B.* Aus Methylmagnesiumjodid und Allylsenföl in Äther; man zerlegt das Reaktionsprodukt mit Schwefelsäure (SACHS, LOEVY, *B.* **37**, 877). — Gelbes, leicht zersetzliches Öl von schwach knoblauchartigem Geruch. Kp_{17}: 135—136°.

N-Allyl-diacetamid, Diacetylallylamin $C_7H_{11}O_2N = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Bei 6—8-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Allylsenföl mit 1 Tl. Essigsäureanhydrid auf 180—200° (KAY, *B.* **26**, 2851). — Öl. Kp_{14}: 88—90°.

Thiopropionsäure-allylamid, N-Allyl-thiopropionamid $C_6H_{11}NS = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Äthylmagnesiumbromid und Allylsenföl (SACHS, LOEVY, *B.* **37**, 877). — Gelbes, leicht zersetzliches Öl von schwach knoblauchartigem Geruch. Kp_{12}: 136°.

Oxalsäure-bis-allylamid, N.N′-Diallyl-oxamid $C_8H_{12}O_2N_2 = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Allylamin und Oxalester (WALLACH, STRICKER, *B.* **13**, 513). — Blättchen. F: 154°. Siedet unter teilweiser Zers. bei 274°. Löslich in heißem Wasser. — Addiert in Chloroform 4 At.-Gew. Brom.

Methan-bis-carbonsäureäthylester-mono-thiocarbonsäureallylamid $C_{11}H_{17}O_4NS = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natriummalonester und Allylsenföl in alkoh. Lösung; man zersetzt das Reaktionsprodukt mit verd. Schwefelsäure (RUHEMANN, *Soc.* **93**, 626). — Gelbes Öl. Zersetzt sich bei der Destillation unter vermindertem Druck.

Methan-bis-carbonsäureamid-mono-thiocarbonsäureallylamid $C_7H_{11}O_2N_3S = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot CH(CO \cdot NH_2)_2$. *B.* Aus der Verbindung $CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (s. o.) durch konz. Ammoniak (RUHEMANN, *Soc.* **93**, 626). — Farblose Nadeln (aus heißem Alkohol). Schmilzt nicht ganz scharf bei 184°.

Kohlensäure-äthylester-allylamid, N-Allyl-carbamidsäure-äthylester, N-Allylurethan $C_6H_{11}O_2N = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Eine Lösung von 50 g Allylamin in 500 ccm wasserfreiem Alkohol wird allmählich mit 47 g Chlorameisensäureester versetzt (MANUELLI, COMANDUCCI, *G.* **29** II, 146). — Flüssig. $Kp_{757,27}$: 194,5°. D^0: 1,004. — Beim Erhitzen mit Aminen $R \cdot NH_2$ entstehen Dialkylharnstoffe $CO(NH \cdot R)_2$.

N-Allyl-harnstoff $C_4H_8ON_2 = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Auflösen von Allylisocyanat in Ammoniak (CAHOURS, A. W. HOFMANN, *A.* **102**, 298). Beim Erwärmen von Allylthioharnstoff mit Silberlösung unter Zusatz von Barytwasser, so daß die Lösung immer etwas sauer bleibt (ANDREASCH, *M.* **5**, 37; vgl. RUNDQVIST, *Ar.* **236**, 452). Beim Erwärmen von Allylthioparabansäure $\begin{matrix} CS \cdot NH \cdot CO \\ N(C_3H_5) \cdot CO \end{matrix}$ (Syst. No. 3614) mit überschüssigem Silbernitrat unter Neutralisation der entstehenden Säure mit Natriumcarbonat (R., *Ar.* **236**, 452). Durch Reduktion des bromwasserstoffsauren Brompropylenpseudoharnstoffs $\begin{matrix} CH_2Br \cdot CH - O \\ CH_2 - NH \end{matrix} \rangle C:NH + HBr$ (Syst. No. 4271) mit Natriumamalgam bezw. des jodwasserstoffsauren Jodpropylenpseudoharnstoffs mit Zinkstaub und starker Essigsäure (RUNDQVIST, *Ar.* **236**, 466). — *Darst.* Durch Eindampfen der gemischten Lösungen von schwefelsaurem Allylamin und etwas mehr als der berechneten Menge Kaliumcyanat (A.; vgl. R., *Ar.* **236**, 454). — Nadeln (aus Alkohol). F: 85° (A.; R.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Chloroform und Äther (A.; R.), unlöslich in Petroläther, Toluol (R.) und CS_2 (KJELLIN, KUYLENSTJERNA, *A.* **298**, 119 Anm.). — Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure auf 100° entsteht Propylenpseudoharnstoff (Syst. No. 4271) (GABRIEL, *B.* **22**, 2990). Nimmt direkt 2 At.-Gew. Brom auf unter Übergang in [β.γ-Dibrom-propyl]-harnstoff (A.; R.). Bei der Einw. von Jod auf eine alkoh. Lösung von Allylharnstoff entsteht schon in der Kälte jodwasserstoffsaurer Jodpropylenpseudoharnstoff (Syst. No. 4271) (R.). Gibt mit Schwermetallsalzen keine Niederschläge (R.). Reagiert nicht mit Dicyan (R.). — Nitrat $C_4H_8ON_2 + HNO_3$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Umkrystallisieren (A.).

N-Äthyl-N′-allyl-harnstoff $C_6H_{12}ON_2 = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylamin und Allylisocyanat (CAHOURS, A. W. HOFMANN, *A.* **102**, 300). — Prismen.

N.N′-Diallyl-harnstoff, Sinapolin $C_7H_{12}ON_2 = (CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot NH)_2CO$. *B.* Bei anhaltendem Kochen von Allylsenföl mit Bleihydroxyd (SIMON, *Ann. d. Physik* **50**, 377; *Berzelius' Jahresber.* **1842**, 364; vgl. RUNDQVIST, *Ar.* **236**, 471) oder mit Barytwasser (WILL, *A.* **52**, 27). Beim Erwärmen von Allylisocyanat mit Wasser (CAHOURS, A. W. HOFMANN, *A.* **102**, 300). Durch Einw. von gelbem Quecksilberoxyd auf die kalte alkoh. Lösung von Diallylthioharnstoff (RUNDQVIST, *Ar.* **236**, 473). — Blättchen. F: 100° (W.; R.). Läßt

sich mit Wasserdämpfen verflüchtigen (R.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und in siedendem Wasser (S.). — Einw. von Brom und von Jod: R. — Hydrochlorid $C_7H_{12}ON_2 + HCl$. *B.* Durch Überleiten von Chlorwasserstoff über Sinapolin (W.). Dickflüssige Masse. Scheidet beim Vermischen mit Wasser einen Teil des Sinapolins ab.

N-Allyl-N′-cyan-harnstoff $C_5H_7ON_3 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CN$. — $NaC_5H_6ON_3$. *B.* Aus Natrium-cyanamid und Allylisocyanat in absol. Alkohol (HECHT, *B.* **25**, 821). Amorph. Schmilzt unter Zers. bei 246°. Leicht löslich in Wasser, schwerer in absol. Alkohol. — $Cu(C_5H_6ON_3)(OH)$. Grüner Niederschlag. Unlöslich in siedendem Wasser und Alkohol. Leicht löslich in Mineralsäuren und Essigsäure.

Allylcyanamid, Sinamin $C_4H_6N_2 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CN$ bezw. $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot N:C:NH$. Die in diesem Artikel angegebenen Eigenschaften dürften sich auf das Polymerisationsprodukt des Allylcyanamids, Triallylisomelamin $\begin{matrix} HN:C\cdot N(C_3H_5)\cdot C:NH \\ C_3H_5\cdot N-C(:NH)-N\cdot C_3H_5 \end{matrix}$ (vgl. Syst. No. 3889), beziehen (BEILSTEIN-Redaktion).

B. Beim Erwärmen von Allylthioharnstoff mit frisch gefälltem Bleihydroxyd im Wasserbade; das Produkt der Reaktion ist ein dicker Sirup, aus welchem sich bei mehrmonatigem Stehen Krystalle ausscheiden (WILL, *A.* **52**, 15; vgl. ROBIQUET, BUSSY, *J. pr.* [1] **19**, 234). Man schüttelt eine wäßr. Lösung von Allylthioharnstoff mit Quecksilberoxyd, bis die Flüssigkeit eine ammoniakalische Silberlösung nicht mehr schwärzt (ANDREASCH, *M.* **2**, 780). — Krystallisiert mit $^1/_2$ Mol. Wasser in vierseitigen Säulen (W.). Schmilzt bei 100° unter Verlust des Krystallwassers (W.). Reagiert stark alkalisch (W.). Fällt Metalloxyde, treibt Ammoniak aus seinen Salzen aus (W.). Verbindet sich mit Oxalsäure zu einem schwer krystallisierenden Salze; mit anderen Säuren konnten keine festen Salze erhalten werden (W.). — Platindoppelsalz. Gelblichweißer flockiger Niederschlag (W.).

Allylguanidin $C_4H_9N_3 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot C(NH_2):NH$. *B.* Das Sulfat entsteht durch Erhitzen von Allylammoniumsulfat mit Cyanamid in absol. Alkohol im geschlossenen Rohr auf 110—120° (MAJIMA, *B.* **41**, 181). — Durch $4^1/_2$-stgd. Erhitzen des Carbonats mit der äquivalenten Menge Acetessigester in absol. Alkohol auf 130—150° entstehen 6-Oxo-2-imino-4-methyl-1-allyl-pyrimidin-tetrahydrid $\begin{matrix} CH:C(CH_3)\cdot NH \\ CO\cdot N(C_3H_5)-C:NH \end{matrix}$ (Syst. No. 3588) und 6-Oxo-2-allylimino-4-methyl-pyrimidin-tetrahydrid $\begin{matrix} CH:C(CH_3)\cdot NH \\ CO-NH-C:N\cdot C_3H_5 \end{matrix}$ (Syst. No. 3588). — Salze. $2C_4H_9N_3 + H_2SO_4$. Krystalle (aus 85%igem Alkohol). F: 220—222°. Leicht löslich in Wasser. — Pikrat s. Syst. No. 523. — $2C_4H_9N_3 + 2HCl + PtCl_4$. F: 188° (Zers.).

ω-Allyl-biguanid $C_5H_{11}N_5 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Das Sulfat der Kupferverbindung entsteht aus Dicyandiamid, Allylamin und Kupfersulfat in wäßr. Lösung im geschlossenen Rohr bei 100°; man behandelt seine wäßr. Suspension auf dem Wasserbade mit Schwefelwasserstoff und zerlegt das so entstehende Sulfat des Allylbiguanids mit titriertem Barytwasser; oder man kocht die Lösung des Sulfats der Kupferverbindung in schwefelsäurehaltigem Wasser auf, versetzt mit überschüssigem Ätznatron und zerlegt das beim Eindunsten ausfallende Kupfer-Allylbiguanid in heißer wäßr. Suspension mit Schwefelwasserstoff (SMOLKA, *M.* **8**, 380, 389). — Undeutlich krystallinische, sehr zerfließliche Masse (aus Alkohol). Die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch und zieht begierig CO_2 an. Treibt Ammoniak aus Ammoniumsalzen aus. Gibt mit Metallsalzen Niederschläge.

Salze. $C_5H_{11}N_5 + HCl$. Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_5H_{11}N_5 + 2HCl$. Zerfließliche Prismen (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $2C_5H_{11}N_5 + H_2SO_4 + {}^1/_2H_2O$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $C_5H_{11}N_5 + H_2SO_4 + {}^1/_2H_2O$. Sirup, der allmählich in hygroskopische Blätter übergeht. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

$Cu(C_5H_{10}N_5)_2$. Dunkelrote Nadeln. 100 Tle. Wasser lösen bei 18° 0,346 Tle. und bei 100° 0,604 Tle. Zieht CO_2 aus der Luft an. Metallchloride werden von Kupfer-Allylbiguanid als Hydroxyde gefällt. — $Cu(C_5H_{10}N_5)_2 + 2HCl + 2H_2O$. Rosenrote himbeerartige Aggregate. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Cu(C_5H_{10}N_5)_2 + H_2SO_4$. Krystallisiert bei 100° in karminroten Körnern; scheidet sich aus kalten Lösungen mit $1H_2O$ in hellroten mikroskopischen Nadeln ab. 100 Tle. Wasser lösen bei 17° 0,0245 Tle. wasserfreien Salzes und bei 100° 0,0445 Tle. Leichter löslich in Alkalien und in verd. Mineralsäuren. — $Cu(C_5H_{10}N_5)_2 + 2HNO_3$. Dunkelrote Krusten. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

N-Allyl-thiocarbamidsäure-O-äthylester, N-Allyl-thiourethan $C_6H_{11}ONS = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Allylsenföl und Alkohol bei 100° (A. W. HOFMANN, *B.* **2**, 119) oder bei längerem Stehen, besonders in Gegenwart von Alkali (KUNTZE, *Ar.* **246**,

62, 66). Entsteht daher auch neben anderen Produkten bei der Einw. von alkoh. Kali auf Allylsenföl (WILL, *A.* **52**, 30). — Lauchartig riechendes Öl. Kp: 210—215° (A. W. H.); D^{14}: 1,036 (W.). — Gibt mit $HgCl_2$ einen Niederschlag (W.). — Silbersalz $AgC_6H_{10}ONS$. Weißer flockiger Niederschlag, der allmählich schwarz wird. Schwer löslich in heißem Benzol, löslich in heißem Chloroform. Wird beim Reiben elektrisch (K.).

N-Allyl-thioharnstoff, Thiosinamin $C_4H_8N_2S = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Bei längerem Stehen von Allylsenföl mit wäßr. Ammoniak (DUMAS, PELOUZE, *A. ch.* [2] **53**, 186; *A.* **10**, 326). Bei der Reduktion von Brom- (oder Jod)-propylenpseudothioharnstoff $\begin{matrix} CH_2Br\cdot CH\text{---}S \\ CH_2\cdot NH \end{matrix}\!\!>C:NH$ (Syst. No. 4271) in saurer Lösung mit Zinkstaub (GADAMER, *Ar.* **234**, 35). — *Darst.* Man versetzt ein Gemisch gleicher Teile von Allylsenföl und absol. Alkohol mit der gleichen Menge 30%igem Ammoniak; die auf etwa 40° erwärmte Mischung erhitzt sich beim Umschütteln fast zum Sieden und liefert beim Eindampfen auf dem Wasserbade fast reinen Allylthioharnstoff, der aus Alkohol umkrystallisiert wird (FALKE, Beiträge zur Kenntnis des Thiosinamins, Diss. [Marburg 1893], S. 9).

Monoklin prismatisch (SCHABUS, *J.* **1854**, 599; BERTHELOT, DE LUCA, *J.* **1855**, 656; v. ZEPHAROVICH, *J.* **1869**, 638; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 558); krystallisiert nach KEFERSTEIN (*J.* **1856**, 586 Anm. 2; vgl. auch MÜLLER, *A.* **52**, 9) rhombisch. F: 74° (FALKE), 78,4° (TORNÖE, *B.* **21**, 1288). D_{20}^{20}: 1,219 (ROBERTSON, *Soc.* **81**, 1242); D^{78}: 1,1100 (EIJKMAN, *C.* **1907** II, 1210; SJOLLEMA, EIJKMAN, *R.* **20**, 241). Leichter löslich in heißem als in kaltem Wasser (DU., PE.; WILL, *A.* **52**, 9); kalte wäßr. Lösungen mit reichlichem Gehalt von Allylthioharnstoff werden erhalten, wenn man ihn in Gegenwart von salicylsaurem Natrium löst (MERCK, D. R. P. 163804; *C.* **1905** II, 1567). Löslich in Alkohol (DU., PE.; WI.); schwer löslich in Äther (TOR.); unlöslich in Benzol (REYNOLDS, *Soc.* **53**, 853). $n_\alpha^{78,1}$: 1,59362; $n_\beta^{78,1}$: 1,61837; $n_\gamma^{78,1}$: 1,63454 (EIJ., *C.* **1907** II, 1210; SJ., EIJ., *R.* **20**, 241). Schmelzwärme: ROB., *Soc.* **81**, 1242. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 790,4 Cal., bei konstantem Druck: 781,8 Cal. (BERTHELOT, *C. r.* **130**, 446).

Allylthioharnstoff geht beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100° in Propylenpseudothioharnstoff $\begin{matrix} CH_3\cdot CH\cdot S\text{---} \\ CH_2\cdot NH \end{matrix}\!\!>C:NH$ (Syst. No. 4271) über (GABRIEL, *B.* **22**, 2985). Dieselbe Umlagerung findet auch bei der Einw. von trocknem Chlorwasserstoff auf Allylthioharnstoff bei 100° statt (GADAMER, *Ar.* **234**, 20; vgl. WILL, *A.* **52**, 11; FALKE, Beiträge zur Kenntnis des Thiosinamins, Diss. [Marburg 1893], S. 10) oder bei der Einw. von konz. Bromwasserstoffsäure in der Kälte (GAD.). Allylthioharnstoff wird durch Salpetersäure völlig zerstört (DUMAS, PELOUZE, *A. ch.* [2] **53**, 187; *A.* **10**, 326; FALKE, S. 61). Bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in neutraler Lösung entstehen Schwefelsäure und Produkte, die beim Kochen mit Barytwasser Allylamin, Ameisensäure und Ammoniak liefern; in saurer Lösung entsteht Bis-[allylamino-imino-methyl]-disulfid $[C_3H_5\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot S-]_2$ (HECTOR, *J. pr.* [2] **44**, 500). Allylthioharnstoff verbindet sich in Alkohol mit 1 Mol.-Gew. Brom zu dem Hydrobromid des Brompropylenpseudothioharnstoffs $\begin{matrix} CH_2Br\cdot CH\text{---}S \\ CH_2\cdot NH \end{matrix}\!\!>C:NH$ (Syst. No. 4271); analog verläuft die Reaktion mit Jod (GAD.; vgl. FALKE; DIXON, *Soc.* **69**, 19). Beim Erwärmen von Allylthioharnstoff mit Silbernitratlösung unter gleichzeitiger Abstumpfung der Acidität mit Barytwasser wird Allylharnstoff gebildet (ANDREASCH, *M.* **5**, 37; vgl. RUNDQVIST, *Ar.* **236**, 452). Allylthioharnstoff zerfällt beim Behandeln mit Quecksilberoxyd oder Bleioxyd in H_2S und Allylcyanamid $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CN$ (vgl. darüber S. 210) (ANDREASCH, *M.* **2**, 780; vgl. WILL). Wird in wäßr. Lösung durch Kaliumnitrit und Schwefelsäure oder durch nitrose Gase in eine ölige Verbindung $C_8H_{11}N_3S_2$ (1.2-Diallyl-3.5-dithio-1.2.4-triazol-tetrahydrid?, s. Syst. No. 3888) übergeführt (HECTOR). Allylthioharnstoff addiert in alkoh. Lösung Äthyljodid unter Bildung des Hydrojodids des S-Äthyl-N-allyl-isothioharnstoffs $C_3H_5\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot S\cdot C_2H_5$ bezw. $C_3H_5\cdot N:C(NH_2)\cdot S\cdot C_2H_5$ (WELTZIEN, *A.* **94**, 103; MALY, *J.* **1868**, 665; DOURIS, *C.* **1909** I, 681). Liefert mit 1 Mol.-Gew. Chloraceton 2-Allylamino-4-methyl-thiazol $\begin{matrix} CH\text{---}S \\ C(CH_3)\cdot N \end{matrix}\!\!>C\cdot NH\cdot C_3H_5$ (Syst. No. 4272) (YOUNG, CROOKES, *Soc.* **89**, 66). Gibt mit Acetylchlorid das Hydrochlorid des Thioessigsäure-S-[allylamino-imino-methyl]-esters $C_3H_5\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot S\cdot CO\cdot CH_3$ (DIXON, TAYLOR, *Soc.* **93**, 22). Beim Erhitzen von Allylthioharnstoff mit Chlorameisensäuremethylester in Benzol entsteht das Hydrochlorid des S-Methyl-N-allyl-isothioharnstoffs $C_3H_5\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot S\cdot CH_3$ bezw. $C_3H_5\cdot N:C(NH_2)\cdot S\cdot CH_3$ (DIXON, *Soc.* **83**, 556). Beim Sättigen der wäßr. Lösung von Allylthioharnstoff mit Dicyan entsteht Allylthioparabansäure-diimid $SC<\begin{matrix} NH\text{---}C:NH \\ N(C_3H_5)\cdot C:NH \end{matrix}$ (Syst.

No. 3614) (Ru.). Allylthioharnstoff gibt mit Anthranilsäure bei 150—180° 4-Oxo-2-thio-3-allyl-chinazolin-tetrahydrid $C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot N\cdot C_3H_5\\ NH\cdot CS\end{matrix}$ (Syst. No. 3591) (PAWLEWSKI, *B.* **39**, 1733).

Physiologische Wirkung: DÖLKEN, *Ar.* **235**, 437.

Versuche über die Verwendbarkeit in der Photographie als Lösungsmittel für Silberhaloide: A. LUMIÈRE, L. LUMIÈRE, SEYEWETZ, *C.* **1909** I, 408.

Additionelle Verbindungen des Allylthioharnstoffs. $3C_4H_8N_2S + 2CuCl$. Weiß (GADAMER, *Ar.* **233**, 657). — $C_4H_8N_2S + CuCl$. Schwach blau gefärbt (GAD., *Ar.* **233**, 656). — $C_4H_8N_2S + AgCl$. Weiße federartige Krystalle (FALKE, Beiträge zur Kenntnis des Thiosinamins, Diss. [Marburg 1893], S. 14). F: ca. 90° (GAD., *Ar.* **234**, 34). — $C_4H_8N_2S + AgNO_3$. Weißer krystallinischer Niederschlag. Scheidet beim Kochen mit Wasser Ag_2S ab (LOEWIG, WEIDMANN, *J. pr.* [1] **19**, 219; *Berzelius' Jahresber.* **21**, 360; vgl. FALKE; GAD., *Ar.* **233**, 648). — $C_4H_8N_2S + 2AgNO_3$. Glänzende Nadeln (GAD., *Ar.* **233**, 649). — $3C_4H_8N_2S + HgCl_2$. Krystalle (GAD., *Ar.* **233**, 651). — $2C_4H_8N_2S + Hg(CN)_2$. Krystalle (GAD., *Ar.* **233**, 653). — $C_4H_8N_2S + 2HgCl_2$. Käsiger Niederschlag (WILL, *A.* **52**, 13; GAD., *Ar.* **233**, 651). — $8C_4H_8N_2S + SiBr_4$ (?). Zähflüssig (REYNOLDS, *Soc.* **53**, 854). — Verbindungen mit Pikrinsäure s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

N-Methyl-N'-allyl-thioharnstoff $C_5H_{10}N_2S = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus Methylamin und Allylsenföl (HECHT, *B.* **23**, 286; AVENARIUS, *B.* **24**, 261) oder aus Methylsenföl und Allylamin (H.). — Krystallmasse. F: 52° (H.), 46° (A.). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol (A.). — Rauchende Salzsäure erzeugt bei 100° 2-Methylimino-5-methyl-thiazol-tetrahydrid $\begin{matrix}CH_3\cdot CH—S\\ CH_2—NH\end{matrix}>C:N\cdot CH_3$ (Syst. No. 4271) (A.).

N.N-Dimethyl-N'-allyl-thioharnstoff $C_6H_{12}N_2S = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 10 g Allylsenföl, gelöst in dem gleichen Vol. absol. Alkohols, mit 14 g 33%iger alkoh. Dimethylamin-Lösung (GADAMER, *Ar.* **233**, 672). — Flüssig. Lagert sich beim Erhitzen mit Salzsäure auf 160—200° oder mit konz. Schwefelsäure auf 100° in 2-Dimethylamino-5-methyl-thiazol-dihydrid $\begin{matrix}CH_3\cdot CH—S\\ CH_2—N\end{matrix}\gg C\cdot N(CH_3)_2$ (Syst. No. 4337) um. Bei der Einw. von Brom auf die alkoh. Lösung entsteht das bromwasserstoffsaure Salz des 2-Dimethylamino-5-brommethyl-thiazol-dihydrids $\begin{matrix}CH_2Br\cdot CH—S\\ CH_2—N\end{matrix}\gg C\cdot N(CH_3)_2$ (Syst. No. 4337). — $C_6H_{12}N_2S + CuCl$. Krystalle. — $C_6H_{12}N_2S + AgNO_3$. Nadeln.

N-Äthyl-N'-allyl-thioharnstoff $C_6H_{12}N_2S = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Allylsenföl und Äthylamin (HECHT, *B.* **23**, 287; AVENARIUS, *B.* **24**, 261; vgl. HINTERBERGER, *A.* **83**, 346) oder aus Äthylsenföl und Allylamin (HE.). — Tafeln (aus Wasser). F: 47° (HE.), 41° (A.). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol (A.). — Lagert sich beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100° in 2-Äthylimino-5-methyl-thiazol-tetrahydrid (Syst. No. 4271) um (A.; vgl. HI.). Zerfällt beim Erwärmen mit Bleihydroxyd in H_2S und Äthylallylcarbodiimid (?) (S. 214) (HI.).

N.N-Diäthyl-N'-allyl-thioharnstoff $C_8H_{16}N_2S = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diäthylamin und Allylsenföl (GEBHARDT, *B.* **17**, 3038). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 55°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol und Benzol.

N-Propyl-N'-allyl-thioharnstoff $C_7H_{14}N_2S = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Allylsenföl und Propylamin (HECHT, *B.* **23**, 285; AVENARIUS, *B.* **24**, 261) oder aus Propylsenföl und Allylamin (H.). — Tafeln (aus Wasser). F: 60° (H.), 61° (A.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser (H.).

N-[d-sek.-Butyl]-N'-allyl-thioharnstoff $C_8H_{16}N_2S = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus d-sek.-Butyl-senföl und Allylamin in alkoh. Lösung in der Kälte (URBAN, *Ar.* **242**, 61). — Gelblichweiße Krystalle. Schmilzt unscharf bei 31,5—32°. $[\alpha]_D^{20}$: +21,01° (in 1/8-n. alkoh. Lösung); $[\alpha]_D^{20}$: +20,32° (in 1/8-n. Chloroformlösung).

N-Isobutyl-N'-allyl-thioharnstoff $C_8H_{16}N_2S = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Allylsenföl und Isobutylamin in Alkohol oder Benzol (HECHT, *B.* **25**, 814). — Krystallkörner. Krystallisiert schwer. F: 28,5°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer in heißem Wasser.

N-Isoamyl-N'-allyl-thioharnstoff $C_9H_{18}N_2S = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Isoamylamin und Allylsenföl in Äther (AVENARIUS, *B.* **24**, 262). — Öl.

N.N'-Diallyl-thioharnstoff $C_7H_{12}N_2S = (CH_2:CH\cdot CH_2\cdot NH)_2CS$. *B.* Aus Allylsenföl und Allylamin (HECHT, *B.* **23**, 287). Beim Kochen von Allylsenföl mit Barytwasser (RUNDQVIST, *Ar.* **236**, 472). — Blätter (aus verd. Alkohol). F: 49,5° (H.; R.). Sehr leicht löslich

in Äther, Chloroform, Alkohol und Aceton, unlöslich in Petroläther (R.). — $C_7H_{12}N_2S + 2HgCl_2$. Undeutlich krystallinische Masse (R.).

N-Allyl-N'-acetyl-thioharnstoff $C_6H_{10}ON_2S = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Allyl-N-acetyl-thioharnstoff (S. 214) bei 100—105° (DIXON, TAYLOR, *Soc.* **93**, 23). — Nadeln (aus heißem verd. Alkohol). F: 73—74°. Löslich in heißem Wasser und kaltem starkem Alkali. — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Acetylthiocarbimid.

N-Allyl-N'-cyan-thioharnstoff $C_5H_7N_3S = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CN$. *B.* Die Natriumverbindung entsteht durch Zusatz von Allylsenföl zu einer alkoh. Suspension von Natriumcyanamid (WUNDERLICH, Über Carbamincyamide, Diss. [Würzburg 1886], S. 20; *B.* **19**, 449; vgl. HECHT, *B.* **23**, 1663). — Der freie N-Allyl-N'-cyan-thioharnstoff zerfällt in Gegenwart freier Säure oder beim Erwärmen mit Wasser in Cyanamid und Allylsenföl (W.). Die Ammoniumverbindung (erhalten aus der Natriumverbindung und NH_4Cl) liefert beim Erwärmen mit Ammoniumsulfidlösung Allyldithiobiuret $C_3H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$ (H.). — $NaC_5H_6N_3S$. Krystallkörner. Sehr leicht löslich in Alkohol (W.).

ω-Allyl-dithiobiuret $C_5H_9N_3S_2 = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Man setzt die Natriumverbindung des N-Allyl-N'-cyan-thioharnstoffs in alkoh., mit wäßr. Ammoniak verd. Lösung mit der berechneten Menge Ammoniumchlorid um und leitet in der Siedehitze Schwefelwasserstoff unter zeitweiliger Erneuerung des Ammoniaks ein (HECHT, *B.* **25**, 755).

S-Methyl-N-allyl-isothioharnstoff $C_5H_{10}N_2S = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot C({:}NH)\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht durch Erhitzen von Allylthioharnstoff mit Chlorameisensäuremethylester in Gegenwart von Benzol (DIXON, *Soc.* **83**, 556). — $C_5H_{10}N_2S + HCl$. Prismen (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Petroläther. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

S-Methyl-N-allyl-N'-cyan-isothioharnstoff $C_6H_9N_3S = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot C({:}N\cdot CN)\cdot S\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. WHEELER, JAMIESON, *Am. Soc.* **25**, 719). — *B.* Aus der Natriumverbindung des N-Allyl-N'-cyan-thioharnstoffs und Methyljodid in wenig Alkohol (WUNDERLICH, Über Carbamincyamide, Diss. [Würzburg 1886], S. 22; *B.* **19**, 451). — Radial gruppierte Nadeln (aus Alkohol). F: 110°. Leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol.

S-Äthyl-N-allyl-isothioharnstoff $C_6H_{12}N_2S = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot C({:}NH)\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus Allylthioharnstoff und Äthyljodid in Alkohol (MALY, *J.* **1868**, 665; WELTZIEN, *A.* **94**, 103; DOURIS, *C.* **1909** I, 681). — $C_6H_{12}N_2S + HCl$. Hygroskopische Krystalle (D.). — Hydrojodid („Thiodin"). Krystalle. F: 69° (D.), 72° (M.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (M.). Liefert mit Salpetersäure Äthansulfonsäure (D.). — Pikrat s. Syst. No. 523. — Chloroplatinat. Krystalle (D.).

S-Äthyl-N-allyl-N'-cyan-isothioharnstoff $C_7H_{11}N_3S = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot C({:}N\cdot CN)\cdot S\cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. WHEELER, JAMIESON. *Am. Soc.* **25**, 719. — *B.* Aus der Natriumverbindung des N-Allyl-N'-cyan-thioharnstoffs und Äthyljodid in Alkohol (HECHT, *B.* **23**, 1663). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 63,2°.

S-Propyl-N-allyl-N'-cyan-isothioharnstoff $C_8H_{13}N_3S = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot C({:}N\cdot CN)\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. WH., J., *Am. Soc.* **25**, 719. — *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (HECHT, *B.* **23**, 1663). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 57,3°.

S-Isoamyl-N-allyl-isothioharnstoff $C_9H_{18}N_2S = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot C({:}NH)\cdot S\cdot C_5H_{11}$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus Allylthioharnstoff und Isoamyljodid in Alkohol (MALY, *J.* **1868**, 665). — $C_9H_{18}N_2S + HI$. Zerfließliche Krystalle.

N.S-Diallyl-N'-cyan-isothioharnstoff $C_8H_{11}N_3S = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot C({:}N\cdot CN)\cdot S\cdot CH_2\cdot CH{:}CH_2$. Zur Konstitution vgl. WHEELER, JAMIESON, *Am. Soc.* **25**, 719. — *B.* Aus der Natriumverbindung des N-Allyl-N'-cyan-thioharnstoffs und Allyljodid (HECHT, *B.* **23**, 1663). — Nadeln. F: 52,4°.

N-Allyl-S-acetyl-isothioharnstoff $C_6H_{10}ON_2S = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot C({:}NH)\cdot S\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Allylthioharnstoff und Acetylchlorid in Aceton (DIXON, TAYLOR, *Soc.* **93**, 22). — $C_6H_{10}ON_2S + HCl$. Krystallinisches Pulver. Schmilzt bei 103—104° unter Zers. Leicht löslich in Wasser unter Zers. Liefert mit Alkalilauge Allylthioharnstoff und N-Allyl-N-acetyl-thioharnstoff (S. 214).

Bis-[allylamino-imino-methyl]-disulfid $C_8H_{14}N_4S_2 = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot C({:}NH)\cdot S\cdot S\cdot C({:}NH)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH{:}CH_2$. *B.* Man kocht eine wäßr. Lösung von Allylthioharnstoff mit $^1/_2$ Mol.-Gew. Wasserstoffsuperoxyd und verd. Schwefelsäure (HECTOR, *J. pr.* [2] **44**, 502). — Amorphe Masse, wahrscheinlich von der Zusammensetzung $C_8H_{14}N_4S_2 + H_2O$. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol. — $C_8H_{14}N_4S_2 + H_2SO_4 + H_2O$. Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — $C_8H_{14}N_4S_2 + 4HgCl_2$. Krystallpulver. F: 171—172°. Unlöslich in Essigsäure. — $3C_8H_{14}N_4S_2 + 6HCl + 2PtCl_4$. Schmilzt unterhalb 100°. — $C_8H_{14}N_4S_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$ (?). Amorph. Schmilzt unterhalb 100°.

N'-Oxy-N-allyl-thioharnstoff $C_4H_8ON_2S$ = CH_2:CH·CH_2·NH·CS·NH·OH. *B.* Aus wasserfreiem Hydroxylamin und Allylsenföl in äther. Lösung (KJELLIN, KUYLENSTJERNA, *A.* **298**, 121). — Krystallschuppen. Schmilzt zwischen 85° und 120°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in Äther. Sehr wenig beständig.

4-Allyl-thiosemicarbazid $C_4H_9N_3S$ = CH_2:CH·CH_2·NH·CS·NH·NH_2. *B.* Aus Allylsenföl und Hydrazinhydrat in Alkohol unter Kühlung (PULVERMACHER, HEMPEL, *B.* **27**, 625). — Nadeln. F: 98—99°. Löslich in warmem Wasser, kaltem Alkohol und siedendem Chloroform, unlöslich in Äther. — Spaltet beim Kochen mit Salzsäure Allylsenföl ab (P., H.). Liefert mit kochender Natronlauge Allylisocyanid (P., H.). Bei der Einw. von Kaliumnitrit auf die salzsaure Lösung entsteht Allylamino-triazsulfol CH_2:CH·CH_2·N:C——NH / S·N:N (Syst. No. 4673) (FREUND, SCHWARZ, *B.* **29**, 2495; vgl. OLIVERI-MANDALÀ, *G.* **44** I, 670). Benzoylchlorid erzeugt 4-Allyl-1-benzoyl-thiosemicarbazid (P., H.). Beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade entsteht 5-Allylimino-2-methyl-thiodiazol-dihydrid C_3H_5·N:C·S·C·CH_3 / NH·N (Syst. No. 4544) (P., H.).

4-Allyl-1-formyl-thiosemicarbazid $C_5H_9ON_3S$ = CH_2:CH·CH_2·NH·CS·NH·NH·CHO. *B.* Aus 4-Allyl-thiosemicarbazid und krystallisierbarer Ameisensäure bei 100° (PULVERMACHER, HEMPEL, *B.* **27**, 627). — Sechsseitige Tafeln (aus Methylalkohol). F: 128—129°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in heißem Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade 2-Allylimino-thiodiazol-dihydrid (Syst. No. 4544).

Hydrazin-N.N'-bis-[thiocarbonsäure-allylamid] $C_8H_{14}N_4S_2$ = CH_2:CH·CH_2·NH·CS·NH·NH·CS·NH·CH_2·CH:CH_2. *B.* Bei 3—4-stdg. Kochen einer Lösung von schwefelsaurem Hydrazin und 1 Mol.-Gew. Soda in möglichst wenig Wasser mit Allylsenföl, gelöst in 4 Tln. Alkohol (FREUND, WISCHEWIANSKY, *B.* **26**, 2878). — Löslich in der Wärme in Wasser, Alkohol, Eisessig und Aceton, schwerer in Benzol und Toluol (F., W.). — Beim Kochen mit einer Toluollösung von Phosgen entsteht salzsaures 5-Thio-4-allyl-urazol-allylimid-(3) C_3H_5·N:C·N(C_3H_5)·CS / HN————NH (Syst. No. 3888) (F., W.). Beim Kochen mit Salzsäure (D: 1,19) entstehen 3.5-Dithio-4-allyl-urazol (Syst. No. 3888), 5-Thio-4-allyl-urazol-allylimid-(3) und die Verbindung CH_3·CH——S / CH_2—NH >C:N·N:C< S——CH·CH_3 / NH—CH_2 (Syst. No. 4271) (F., HEILBRUN, *B.* **29**, 859).

N-Allyl-dithiocarbamidsäure $C_4H_7NS_2$ = CH_2:CH·CH_2·NH·CS_2H. *B.* Die Salze dieser Säure entstehen beim Vermischen von Allylsenföl mit den alkoh. Lösungen von Alkalihydrosulfiden (WILL, *A.* **92**, 60; vgl. *A.* **52**, 35). — Die freie Säure scheint nicht existenzfähig zu sein. Die Salze zerfallen leicht unter Bildung von Allylsenföl und von Sulfiden. — $NH_4C_4H_6NS_2$. Blättchen (W., *A.* **92**, 60). — $NaC_4H_6NS_2 + 3H_2O$. Blättchen (W., *A.* **92**, 63). — $KC_4H_6NS_2$. Tafeln (W., *A.* **92**, 62). — $Ba(C_4H_6NS_2)_2 + 4H_2O$. Sehr leicht lösliche Blättchen (W., *A.* **92**, 64). — $Pb(C_4H_6NS_2)_2$. Citronengelber Niederschlag. Färbt sich bald gelblichgrau (W., *A.* **52**, 36).

N.N.N'-Trimethyl-N'-allyl-thioharnstoff $C_7H_{14}N_2S$ = CH_2:CH·CH_2·N(CH_3)·CS·N$(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Allylsenföl mit Trimethylamin im geschlossenen Rohr auf 160° (GADAMER, *Ar.* **233**, 675). — Öl. — Liefert mit Brom in Alkohol Trimethyl-[β.γ-dibrom-propyl]-thioharnstoff.

N-Allyl-N-acetyl-thioharnstoff $C_6H_{10}ON_2S$ = CH_2:CH·CH_2·N(CO·CH_3)·CS·NH_2. *B.* Aus salzsaurem N-Allyl-S-acetyl-isothioharnstoff (S. 213) und Alkalien (DIXON, TAYLOR, *Soc.* **93**, 22). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 95—96°. Unlöslich in Salzsäure, löslich in verd. Alkali. — Geht bei 100—105° in N-Allyl-N'-acetyl-thioharnstoff (S. 213) über. Gibt mit 30%iger Kalilauge Kaliumrhodanid und N-Allyl-acetamid.

Isocyansäure-allylester, Allylisocyanat, Allylcarbonimid C_4H_5ON = CH_2:CH·CH_2·N:CO. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Allyljodid und 1½ Mol.-Gew. (MENNE, *B.* **33**, 660) Silbercyanat (CAHOURS, A. W. HOFMANN, *A.* **102**, 297). — Kp: 82° (C., A. W. H.).

Äthylallylcarbodiimid (?) $C_6H_{10}N_2$ = CH_2:CH·CH_2·N:C:N·C_2H_5 (?). *B.* Beim Erwärmen von N-Äthyl-N'-allyl-thioharnstoff mit Bleihydroxyd (HINTERBERGER, *A.* **83**, 348; vgl. WEITH, *B.* **8**, 1532). — Nadeln (aus Äther). F: 100°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. Reagiert alkal. Schmeckt sehr bitter. — $2C_6H_{10}N_2 + 3HgCl_2$. Niederschlag. — $2C_6H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$.

Allylisothiocyanat, Allylsenföl, gewöhnlich „**Senföl**" schlechthin genannt C_4H_5NS = CH_2:CH·CH_2·N:CS. Zur Geschichte des Senfsamens und Senföls s. E. GILDEMEISTER und FR. HOFFMANN, Die ätherischen Öle, 2. Aufl. von E. GILDEMEISTER, Bd. I [Leipzig 1910],

S. 142. — *V.* Allylsenföl findet sich in den Pflanzen meist nicht in freiem Zustand, sondern in Form von „Senfölglykosiden", z. B. myronsaurem Kalium („Sinigrin"). Das Allylsenföl bildet einen Bestandteil des äther. Öles aus dem Samen des schwarzen Senfs, Brassica nigra Koch (Sinapis nigra L.), (WILL, *A.* **52**, 1) und dem Samen des in zwei Varietäten (seminibus luteis und seminibus fuscis) existierenden, in Rußland sehr verbreiteten Sareptasenfs, Brassica juncea Hook et Thoms (Sinapis juncea L.) (BIRKENWALD, *J.* **1890**, 697; E. GILDEMEISTER und FR. HOFFMANN, Die ätherischen Öle, 2. Aufl. von E. GILDEMEISTER, Bd. II [Leipzig 1913], S. 538); aus dem Samen von Thlaspi arvense L. (PLESS, *A.* **58**, 36; WERENSKIOLD, *C.* **1895** II, 1130); aus der Wurzel von Cochlearia Armoracia L., dem Meerrettich (HUBATKA, *A.* **47**, 153; SANI, *B.* **25** Ref., 910; vgl. GADAMER, *Ar.* **235**, 577); aus der Wurzel (WERTHEIM, *A.* **52**, 52; TER MEULEN, *R.* **19**, 45) und dem Samen (PLESS, *A.* **58**, 38) von Alliaria officinalis Andr. — *B.* Rührt man Senfsamen mit Wasser an, so löst sich myronsaures Kalium (Syst. No. 4776) auf, das durch ein im Senfsamen enthaltenes Enzym „Myrosin" in Allylsenföl, d-Glykose und Kaliumdisulfat zerlegt wird (BUSSY, *A.* **34**, 223; WILL, KÖRNER, *A.* **125**, 257): $KC_{10}H_{16}O_9NS_2 + H_2O = C_3H_5\cdot N:CS + C_6H_{12}O_6 + KHSO_4$ (GADAMER, *Ar.* **235**, 51); infolge sekundärer Reaktionen enthält das so gebildete Allylsenföl stets etwas Allylcyanid (WI., K., *A.* **125**, 277; vgl. GAD., *Ar.* **235**, 52) und Schwefelkohlenstoff (A. W. HOFMANN, *B.* **13**, 1736; vgl. GAD.). Läßt man die Zers. des myronsauren Kaliums bei 0° vor sich gehen, so bildet sich nach E. SCHMIDT (*B.* **10**, 187) neben Senföl in sehr geringer Menge auch Allylrhodanid. Senföl wird ferner erhalten, wenn man Allyljodid mit Kaliumrhodanid und etwas Wasser auf 100° (BERTHELOT, DE LUCA, *A. ch.* [3] **44**, 496; *A.* **97**, 126) oder in alkoh. Lösung (ZININ, *A.* **95**, 128) erhitzt; das in der Kälte zunächst entstehende Allylrhodanid lagert sich in der Wärme in Allylsenföl um (GERLICH, *A.* **178**, 84; BILLETER, *B.* **8**, 464). Aus Silberrhodanid und Allyljodid entsteht Allylsenföl schon in der Kälte (BE., DE L.). Nach denselben Reaktionen läßt sich auch aus Allylbromid Allylsenföl gewinnen (TOLLENS, *A.* **156**, 158). Senföl entsteht ferner bei der Destillation von allylschwefelsaurem Kalium mit Kaliumrhodanid (TO.). Beim Erhitzen der Quecksilberverbindung des Diallylsulfids $(C_3H_5)_2S + 2C_3H_5Cl + 2HgCl_2 + 2HgS$ (Bd. I, S. 441) mit Kaliumrhodanid auf 120° bis 130° (WERTHEIM, *A.* **55**, 302). — *Darst.* Die gemahlenen Senfsamen werden zunächst durch Pressen unter hydraulischem Druck möglichst von fettem Öl befreit, worauf man die zerkleinerten Preßkuchen mit lauwarmem Wasser anrührt und eine Zeitlang der Gärung überläßt; nach vollendeter Gärung wird das gebildete Öl durch Wasserdämpfe abgetrieben. Die Ausbeute beträgt 0,5% bis über 1% des ursprünglichen Samens (E. GILDEMEISTER und FR. HOFFMANN, Die ätherischen Öle, 2. Aufl. von E. GILDEMEISTER, Bd. II [Leipzig 1913], S. 539). Bei einer 70° übersteigenden Temp. findet keine Gärung mehr statt, da dann das Myrosin koaguliert und unwirksam wird (FAURÉ, *Pharmazeutisches Zentralblatt* **1835**, 806). Ältere Angaben über Darst. des Senföls: WITTSTOCK, *Berlinisches Jahrbuch für die Pharmazie und für die damit verbundenen Wissensch.* **35** II, 256 [1835]; HOFFMANN, *Ar.* **98**, 262; CASSEBAUM, *Ar.* **98**, 271; **104**, 309; *Pharmazeut. Zentralbl.* **1849**, 110. Die Darst. von synthetischem Allylsenföl wird fabrikatorisch betrieben (vgl. HESSE, Festschrift: OTTO WALLACH zur Erinnerung an seine Forschungen auf dem Gebiete der Terpene [Göttingen 1909], S. 36).

Physikalische Eigenschaften. Farbloses Öl. Erstarrt unterhalb —80° glasartig (v. SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **22**, 233). Kp: 150,1° (korr.) (R. SCHIFF, *B.* **14**, 2767); Kp_{760}: 148,2° (G. W. A. KAHLBAUM, Siedetemperatur und Druck in ihren Wechselbeziehungen [Leipzig 1885], S. 89); $Kp_{759,2}$: 150,7° (korr.) (NASINI, SCALA, *G.* **17**, 68); $Kp_{737,8}$: 150,0° (KAHLENBERG, *Ph. Ch.* **46**, 64); $Kp_{728,9}$: 150,7° (korr.) (KOPP, *A.* **98**, 375); $Kp_{93,20}$: 85,2°; $Kp_{37,40}$: 66,3°; Kp_{29}: 61,1°; $Kp_{22,44}$: 55,8°; Kp_{12}: 44,5° (KAHLBAUM). D^0: 1,036; D^{15}: 1,021 (GERLICH, *A.* **178**, 90); D_0^0: 1,0282; $D_{10,1}^{10,1}$: 1,0173 (KOPP, *A.* **98**, 375); D_4^{15}: 1,0155 (HAWTHORNE, *Soc.* **89**, 564); $D_4^{24,2}$: 1,00572 (NASINI, SCALA, *G.* **17**, 70); D_4^{150}: 0,8740 (R. SCHIFF, *B.* **14**, 2767). — Wasser löst 0,2% seines Gewichts an Senföl (FONTENELLE, *Berzelius' Jahresber.* **6**, 264). Allylsenföl löst sich in 160—300 Tln. Wasser, in 7—10 Vol. 70%igem Alkohol, in 2,5—3 Vol. 80%igem Alkohol; mit 90%igem Alkohol, Äther, Amylalkohol, Benzol und Petroläther gibt es in jedem Verhältnis klare Mischungen (E. GILDEMEISTER und FR. HOFFMANN, Die ätherischen Öle, 2. Aufl. von E. GILDEMEISTER, Bd. II [Leipzig 1913], S. 544). Warmes Allylsenföl löst viel Schwefel und Phosphor (DUMAS, PELOUZE, *A. ch.* [2] **53**, 183; *A.* **10**, 326). Zur gegenseitigen Löslichkeit von Allylsenföl und Schwefel vgl. ALEXEJEW, *Bl.* [2] **42**, 329; *J.* **1884, 111**. Lösungsvermögen und Ionisationsvermögen des Allylsenföls: KAHLENBERG. — $n_\alpha^{24,2}$: 1,51572; $n_D^{24,2}$: 1,52212; $n_\beta^{24,2}$: 1,53470 (NA., SC.); n_D^{15}: 1,5298 (HAWTH.). — Innere Reibung: WAGNER, *Ph. Ch.* **46**, 872. — Molekulare Verbrennungswärme von flüssigem Allylsenföl bei konstantem Vol.: 731.2 Cal., bei konstantem Druck: 732,6 Cal. (BERTHELOT, *C. r.* **130**, 446). Molekulare Verbrennungswärme von dampfförmigem Allylsenföl bei konstantem Druck: 675,4 Cal. (THOMSEN, Thermochemische Untersuchungen, Bd. IV [Leipzig 1886], S. 198; *Ph. Ch.* **52**, 343). Spezifische Wärme und Wärmeleitfähigkeit: WEBER, *Sitzungsber. Kgl. Preuß. Akad. Wiss. Berlin* **1885**, 814; *J.* **1885**, 123. — Dielektrizitätskonstante: EGGERS, *C.* **1904** I, 1390. Spezifische elektrische Leitfähigkeit: KAHLENBERG.

Chemisches Verhalten. Allylsenföl färbt sich am Licht allmählich rötlichbraun, während sich an der Gefäßwandung ein schmutzig orangegelber, aus C, H, N und S bestehender Stoff in Form einer dünnen Haut absetzt (E. GILDEMEISTER und FR. HOFFMANN, Die ätherischen Öle, 2. Aufl. von E. GILDEMEISTER, Bd. II [Leipzig 1913], S. 544). — Allylsenföl wird von Hypochloriten nur schwach angegriffen (OECHSNER DE CONINCK, *C. r.* **126**, 838). — Bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure in verd.-alkoh. Lösung entstehen Allylamin, trimerer Thioformaldehyd $C_3H_6S_3$ (Syst. No. 2952), Methan und Schwefelwasserstoff (A. W. HOFMANN, *B.* **1**, 179; vgl. OESER, *A.* **134**, 8). Beim Überleiten der Dämpfe von Allylsenföl über erhitzten Zinkstaub entsteht Allylcyanid (SCHWARZ, *B.* **15**, 2508). Einw. von Kupfer oder Silber bei 100—140°: BULK, *A.* **139**, 63 Anm. — Allylsenföl addiert in gekühlter Chloroformlösung 2 At.-Gew. Brom unter Bildung von β.γ-Dibrom-propylsenföl (DIXON, *Soc.* **61**, 546). Es verbindet sich mit Bromwasserstoff und Jodwasserstoff, aber nicht mit Chlorwasserstoff (HENRY, *Bl.* [2] **7**, 87). — Vereinigt sich in alkoh. Lösung mit Alkalihydrosulfiden zu Salzen der N-Allyl-dithiocarbamidsäure (WILL, *A.* **92**, 60). Beim Erhitzen von Allylsenföl mit Kaliumsulfid im geschlossenen Rohr auf 100—120° entstehen Diallylsulfid und Kaliumrhodanid (WERTHEIM, *A.* **55**, 301). Beim Kochen mit konz. Kaliumdisulfitlösung entsteht die Verbindung $C_4H_5NS + KHSO_3$ (S. 218) (BÖHLER, *A.* **154**, 59). — Allylsenföl reagiert mit wäßr. oder alkoh. Ammoniak leicht unter Bildung von Thiosinamin (S. 211) (DUMAS, PELOUZE, *A. ch.* [2] **53**, 186; *A.* **10**, 326; FALKE, Beiträge zur Kenntnis des Thiosinamins, Diss. [Marburg 1893], S. 9). Vereinigt sich in kalter alkoh. Lösung mit Hydrazinhydrat zu 4-Allyl-thiosemicarbazid $C_3H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot NH_2$ (PULVERMACHER, HEMPEL, *B.* **27**, 625). Bei 3—4-stdg. Kochen von 2 Mol.-Gew. Allylsenföl mit 1 Mol.-Gew. schwefelsaurem Hydrazin und 1 Mol.-Gew. Soda in wäßr.-alkoh. Lösung entsteht Hydrazin-N.N′-bis-[thiocarbonsäure-allylamid] $[C_3H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH-]_2$ (FREUND, WISCHEWIANSKY, *B.* **26**, 2878). Mit wasserfreiem Hydroxylamin in äther. Lösung erfolgt Umsetzung zu N′-Oxy-N-allyl-thioharnstoff $C_3H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot OH$ (KJELLIN, KUYLENSTJERNA, *A.* **298**, 121). Allylsenföl reagiert nicht mit Phosphorwasserstoff (A. W. HOFMANN, *A. Spl.* **1**, 61). — Bleibt Allylsenföl längere Zeit mit Wasser in Berührung, so verliert es Schwefel und geht in Allylcyanid über (WILL, *A.* **125**, 281). Beim Erhitzen mit Wasser auf 100—105° entsteht etwas CS_2 (GADAMER, *Ar.* **235**, 53); unter dem Einfluß von Wasser bei hoher Temp., namentlich in Gegenwart von Salzsäure erfolgt Zerfall in Allylamin, CO_2 und H_2S (A. W. H., *B.* **1**, 181; *C. r.* **67**, 982; vgl. GADAMER, *Ar.* **237**, 103). Beim Vermischen von Allylsenföl mit konz. Schwefelsäure erfolgt Bildung von schwefelsaurem Allylamin unter Entwicklung von COS (A. W. H., *B.* **1**, 183) und SO_2 (FLÜCKIGER, *Ar.* **196**, 214). Durch Kochen mit Bleihydroxyd und Wasser (SIMON, *Ann. d. Physik* **50**, 377; *Berzelius' Jahresber.* **1842**, 364; vgl. RUNDQVIST, *Ar.* **236**, 471) oder mit Barytwasser (WILL, *A.* **52**, 27) wird Allylsenföl in N.N′-Diallyl-harnstoff umgewandelt.

Allylsenföl verbindet sich mit Alkohol bei 100° (A. W. HOFMANN, *B.* **2**, 119) oder bei längerem Stehen, besonders in Gegenwart von Alkali (KUNTZE, *Ar.* **246**, 62, 66), zu N-Allyl-thiocarbamidsäure-O-äthylester; dieser Ester entsteht daher auch neben N-Allyl-thiocarbamidsäure beim Behandeln von Allylsenföl mit alkoh. Kalilauge (WILL, *A.* **52**, 30). — Erhitzt man Allylsenföl mit Essigsäure unter schwachem Überdruck auf 120°, so entsteht unter Entwicklung von COS N-Allyl-acetamid (CLAYTON, *B.* **28**, 1666). Essigsäureanhydrid reagiert bei 180—200° unter Bildung von N.N-Diacetyl-allylamin (KAY, *B.* **26**, 2851). Beim Erhitzen von Allylsenföl mit Benzoesäure auf 120—125° entstehen COS und N-Allyl-benzamid (KAY). In ähnlicher Weise erhält man beim Erwärmen von Allylsenföl mit Thiobenzoesäure CS_2 und N-Allyl-benzamid (WHEELER, MERRIAM, *Am. Soc.* **23**, 298). Beim Erhitzen mit Bernsteinsäure oder Bernsteinsäureanhydrid entsteht N-Allyl-succinimid (MOINE, *J.* **1886**, 558; KAY), mit Phthalsäure oder Phthalsäureanhydrid N-Allyl-phthalimid (Mo.; KAY). Setzt man Allylsenföl mit Natriummalonester in Alkohol um und zersetzt das Reaktionsprodukt mit verd. Schwefelsäure, so erhält man Methan-bis-carbonsäureäthylester-monothiocarbonsäureallylamid (S. 209) (RUHEMANN, *Soc.* **93**, 626). Allylsenföl gibt mit Natrium-Urethan in absol. Äther die Natriumverbindung der Anhydrodiallyldithiobiuret-carbonsäure $\begin{matrix} C_3H_5\cdot NH\cdot CS\cdot N\cdot CO \\ C_3H_5\cdot N{:}C\cdot S \end{matrix}$ (Syst. No. 4298) und N-Allyl-N′-carbäthoxy-thiocarbamid $C_3H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (RU., PRIESTLEY, *Soc.* **95**, 456). Es kondensiert sich mit Thioglykolsäure zu N-Allyl-rhodanin $\begin{matrix} CH_2\cdot S\cdot CS \\ CO\text{——}N\cdot C_3H_5 \end{matrix}$ (Syst. No. 4298) (ANDREASCH, ZIPSER, *M.* **24**, 504). — Vereinigt sich mit Aminen leicht zu symm. substituierten Thioharnstoffen, z. B. mit Methylamin zu N-Methyl-N′-allyl-thioharnstoff (HECHT, *B.* **23**, 286; AVENARIUS, *B.* **24**, 261). Gibt mit β-Amino-crotonsäure-äthylester die Verbindung $CH_3\cdot C({:}NH)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CS\cdot NH\cdot C_3H_5$ (BEHREND, HENNICKE, *A.* **344**, 22). Gibt mit Anthranilsäure beim Erhitzen auf 135—180° 4-Keto-2-thio-1-allyl-chinazolintetrahydrid $C_6H_4\langle\begin{matrix} CO\text{——}NH \\ N(C_3H_5)\cdot CS \end{matrix}$ (Syst.

No. 3591) (PAWLEWSKI, *B.* **39**, 1734). Verbindet sich in Äther mit Triäthylphosphin zu Thiokohlensäure-äthylallylamid-diäthylphosphid $C_3H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CS\cdot P(C_2H_5)_2$ (Syst. No. 402) (A. W. HOFM., *Proc. Royal Soc. London* **9**, 92; *A. Spl.* **1**, 47); analog verhält sich Trimethylphosphin (A. W. HOFM.). Dagegen sind Triäthylarsin und Triäthylstibin ohne Einw. (A. W. HOFM., *A. Spl.* **1**, 56; SCHELLBACH, *J.* **1860**, 374). — Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Allylsenföl und Zerlegung des Reaktionsproduktes mit Schwefelsäure erhält man Thioessigsäure-allylamid $CH_3\cdot CS\cdot NH\cdot C_3H_5$ (SACHS, LOEVY, *B.* **37**, 877). Allylsenföl und Zinkdiäthyl: GRABOWSKI, *A.* **138**, 173.

Physiologisches Verhalten. Allylsenföl besitzt einen sehr stechenden, zu Tränen reizenden Geruch; seine Dämpfe sind besonders für die Lungen außerordentlich schädlich. Auf der Haut wirkt es heftig brennend und blasenziehend. Innerlich wirken schon kleine Mengen als starkes Gift. Allylsenföl befördert die Resorption von Fetten im Dünndarm erheblich (v. TAPPEINER, *Z. B.* **45**, 223; vgl. JODLBAUER, *Z. B.* **45**, 239). Zur physiologischen Wirkung vgl.: SJOLLEMA, *L. V. St.* **54**, 312; P. MEYER, *C.* **1905** II, 155; R. KOBERT, Lehrbuch der Intoxikationen, 2. Aufl. Bd. II [Stuttgart 1906], S. 535. — Wirkt antiseptisch gegenüber den Bakterien des Fleischwassers (JALAN DE LA CROIX, *A. Pth.* **13**, 232). Allylsenföl verhindert die alkoh. Gärung des Traubenzuckers (FONTENELLE, *Berzelius' Jahresber.* **4**, 199). Verhindert in einer Verdünnung von 1 : 50000 das Wachstum von Saccharomyces mycoderma (TER MEULEN, *R.* **19**, 40); diese Reaktion kann zum Nachweis von Allylsenföl liefernden Glykosiden dienen (TER M.).

Verwendung. Findet in alkoh. Lösung als „Senfspiritus" arzneiliche Anwendung.

Farbenreaktion, Nachweis. Allylsenföl gibt in alkoh. Lösung mit Phloroglucin und konz. Salzsäure bei gewöhnlicher Temp. eine blaßrote Färbung, die beim Erwärmen stärker wird (IHL, *Ch. Z.* **14**, 348). — Zur Identifizierung eignet sich die Überführung in Thiosinamin (S. 211) durch Ammoniak. Nachweis von Allylsenföl enthaltenden Glykosiden mit Saccharomyces mycoderma s. o.

Prüfung des Allylsenföls s. Deutsches Arzneibuch, 5. Ausg. [Berlin 1910], S. 380 und 493.

Quantitative Bestimmung. a) Das in der Praxis fast ausschließlich angewandte, maßanalytische Verfahren zur Bestimmung des Allylsenföls ist im Prinzip von E. DIETERICH (*Helfenberger Annalen* **1886**, 59; *Fr.* **30**, 647) angegeben worden; es beruht auf der Überführung des Allylsenföls in Thiosinamin $C_3H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$ durch Ammoniak und Verwandlung desselben in Allylcyanamid („Sinamin") durch ammoniakalische Silberlösung: $C_3H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2 + 2NH_3 + 2AgNO_3 = C_3H_5\cdot NH\cdot CN + Ag_2S + 2NH_4NO_3$. Von den vielen, hierauf gegründeten Verfahren hat sich schließlich das folgende als brauchbar erwiesen: Man erhitzt 5 ccm Senfspiritus [aus 2 g Allylsenföl und 98 g Alkohol (GADAMER, *Ar.* **237**, 110)] mit 10 ccm wäßr. Ammoniak (von 10%) und 50 ccm $^1/_{10}$-n. Silbernitratlösung in einem 100-ccm-Meßkolben mit aufgesetztem Steigrohr von 1 m Länge sofort 1 Std. auf dem lebhaft siedenden Wasserbade und bestimmt nach dem Abkühlen und Auffüllen zur Marke in 50 ccm des Filtrats den Silberüberschuß nach VOLHARD (KUNTZE, *Ar.* **246**, 67). Ältere Literatur über dieses Verfahren: GADAMER, *Ar.* **235**, 58; **237**, 110; GRÜTZNER, *Ar.* **237**, 185; GAD., *Ar.* **237**, 374; K. DIETERICH, *Fr.* **45**, 262; ROESER, *C.* **1902** I, 1254; FIRBAS, *Fr.* **45**, 265. — Bestimmung des Allylsenföls bezw. des daraus erhaltenen Thiosinamins durch eine Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL: PASSON, *Z. Ang.* **9**, 422; JÖRGENSEN, *C.* **1898** II, 927. — b) Gravimetrische Verfahren. Nach dem Verfahren von E. DIETERICH (*Fr.* **30**, 647) wird das nach dem unter a angegebenen Verfahren abgeschiedene Schwefelsilber zur Wägung gebracht. Man sammelt den Niederschlag auf einem gewogenen Filter, das man nacheinander mit Ammoniak, heißem Wasser, Alkohol und Äther behandelt hat, wäscht mit heißem Wasser, Alkohol und Äther aus und trocknet den Niederschlag bei 80° (K. DIET., *Fr.* **45**, 263; vgl. ferner VUILLEMIN, *C.* **1904** I, 1461). — Nach FÖRSTER (*L. V. St.* **50**, 420) erhitzt man die aus dem Allylsenföl durch alkoh. Ammoniak erhaltene Thiosinaminlösung mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd zum Sieden, bringt, ehe die Flüssigkeit völlig erkaltet ist, das überschüssige Quecksilberoxyd und das durch Einw. von Ammoniak gebildete Oxydimercuriammoniumhydroxyd durch Zusatz von Kaliumcyanid in Lösung und wägt das zurückbleibende Quecksilbersulfid. — Quantitative Bestimmung des Allylsenföls durch Oxydation mit alkal. Permanganatlösung und Überführung der gebildeten Schwefelsäure in Bariumsulfat: DIRCKS, *Fr.* **22**, 461; SCHLICHT, *Fr.* **30**, 663; *C.* **1903** I, 854; vgl. FÖRSTER, *Ch. Z.* **19**, 2002; *L. V. St.* **50**, 417; HASELHOFF, *C.* **1898** I, 1070.

Über Bestimmung des Allylsenföls im Senfsamen und anderen Allylsenföl liefernden Materialien nach den vorbeschriebenen Verfahren siehe namentlich: E. DIETERICH, *Helfenberger Annalen* **1886**, 59; *Fr.* **30**, 647; K. DIETERICH, *Helfenberger Annalen* **1900**, 182; *Fr.* **45**, 263; VUILLEMIN, *C.* **1904** I, 1461; FÖRSTER, *L. V. St.* **50**, 420; SCHLICHT, *Ztschr. f. öffentl. Ch.* **1903**, 37; *C.* **1903** I, 854; HARTWICH, VUILLEMIN, *C.* **1905** I, 1032.

Bestimmung von Schwefelkohlenstoff im Allylsenföl. Allylsenföl wird bisweilen mit Schwefelkohlenstoff verfälscht (vgl. A. W. HOFMANN, *B.* **13**, 1732). Zur Bestimmung nicht zu geringer Mengen erhitzt man 20—25 g Allylsenföl in einem mit Kühler

versehenen Kolben unter langsamem Durchleiten von Luft auf dem Wasserbade und leitet die CS_2-Dämpfe durch das in die Flüssigkeit eintauchende Kühlrohr in alkoh. Kalilauge; das entstehende xanthogensaure Kalium wird nach den bei Schwefelkohlenstoff (Bd. III, S. 205—206) angegebenen Methoden bestimmt (E. GILDEMEISTER und FR. HOFFMANN, Die ätherischen Öle, 2. Aufl. von E. GILDEMEISTER, Bd. II [Leipzig 1913], S. 545; vgl. auch FLÜCKIGER, *J.* **1880**, 1202; BICKENBACH, *C.* **1889** I, 200; *J.* **1889**, 2379). Zur quantitativen Bestimmung der in jedem Allylsenföl enthaltenen Spuren von Schwefelkohlenstoff erhitzt man das Senföl in einem Strom von trocknem Kohlendioxyd und leitet die entweichenden Gase durch einen Kühler in Vorlagen, die eine äther. Lösung von Triäthylphosphin, auf Natronlauge schwimmend, enthalten; die ausgeschiedenen Krystalle der Verbindung $(C_2H_5)_3P + CS_2$ werden im Vakuum getrocknet und gewogen (A. W. HOFMANN).

Verbindung von Allylsenföl mit Kaliumdisulfit $C_4H_5NS + KHSO_3$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol) (BÖHLER, *A.* **154**, 59).

Verbindung von Allylsenföl mit Silbersulfat, sinigrinsaures Silber, $C_4H_5NS + Ag_2SO_4 = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot N{:}C(SAg)\cdot O\cdot SO_2\cdot OAg$ (?) (vgl. GADAMER, *Ar.* **237**, 120). *B.* Beim Fällen einer Lösung von myronsaurem Kalium $KC_{10}H_{16}O_9NS_2 + H_2O$ (Syst. No. 4776) mit Silbernitrat (WILL, KÖRNER, *A.* **125**, 267): $KC_{10}H_{16}O_9NS_2 + 2AgNO_3 + H_2O = C_4H_5O_4NS_2Ag_2 + C_6H_{12}O_6 + KNO_3 + HNO_3$ (G., *Ar.* **235**, 64). — Krystalle mit $1H_2O$ (G., *Ar.* **235**, 65). Unlöslich in Wasser (W., K.). — Schwärzt sich am Lichte (W., K.). Zerfällt beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit Wasser in Ag_2S, Ag_2SO_4, Allylsenföl und Allylcyanid (?) (W., K.). Durch verd. Salzsäure wird AgCl gefällt, aber kein freies Senföl abgeschieden (W., K.). Durch Quecksilber wird Silber gefällt und wahrscheinlich ein analoges Quecksilbersalz gebildet (W., K.). Beim Behandeln der wäßr. Suspension mit Schwefelwasserstoff entstehen Allylcyanid, Silbersulfid, Schwefelsäure und Schwefel (W., K.).

Verbindung von Allylsenföl mit Silbersulfat und Ammoniak $C_4H_5NS + Ag_2SO_4 + 2NH_3$. *B.* Scheidet sich nach dem Auflösen von sinigrinsaurem Silber in Ammoniak rasch aus (G., *Ar.* **235**, 66). — Nadeln.

Sinigrin, myronsaures Kalium $KC_{10}H_{16}O_9NS_2 + H_2O$ s. Syst. No. 4776.

Dithiokohlensäure-dimethylester-allylimid $C_6H_{11}NS_2 = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot N{:}C(S\cdot CH_3)_2$. *B.* Man versetzt 2 Mol.-Gew. Allylamin in Alkohol mit 1 Mol.-Gew. CS_2 und dann mit 2 Mol.-Gew. CH_3I (DELÉPINE, *Bl.* [3] **27**, 58). — Flüssig. Kp: 220—222°. D_4^0: 1,10093; D_4^{21}: 1,08273. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — $C_6H_{11}NS_2 + HI + HgI_2$. Goldgelbe Nadeln. F: 103—104°. — $2C_6H_{11}NS_2 + 2HCl + PtCl_4$. F: 145°.

β-Amid-α-allylamid der d-Äpfelsäure, d-β-Malamidsäure-allylamid (vgl. Bd. III, S. 418) $C_7H_{12}O_3N_2 = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus d-β-Malamidsäure-methylester und Allylamin (LUTZ, *C.* **1900** II, 1013). — F: 124—125°. $[\alpha]_D$: +49,68° (in Methylalkohol; c = 2,5).

α-Amid-β-allylamid der l-Äpfelsäure, l-α-Malamidsäure-allylamid (vgl. Bd. III, S. 435) $C_7H_{12}O_3N_2 = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus l-α-Malamidsäure-methylester und Allylamin in alkoh. Lösung (LUTZ, *C.* **1900** II, 1014). — F: 134—135°. $[\alpha]_D$: −52,25° (in Methylalkohol; c = 1,901).

Bis-allylamid der l-Äpfelsäure, N.N'-Diallyl-l-malamid $C_{10}H_{16}O_3N_2 = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH{:}CH_2$. *B.* Aus l-Äpfelsäure-diäthylester und Allylamin in Alkohol (FRANKLAND, DONE, *Soc.* **89**, 1864). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 117,5°. Leicht löslich in Wasser, Methylalkohol, Chloroform, Eisessig, Benzol, unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: −34,31° (in Pyridin; p = 4,639); $[\alpha]_D^{20}$: −48,35° (in Methylalkohol; p = 4,804); $[\alpha]_D^{20}$: −40,99° (in Eisessig; p = 4,492).

Bis-allylamid der d-Weinsäure, N.N'-Diallyl-d-tartramid $C_{10}H_{16}O_4N_2 = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH{:}CH_2$. *B.* Aus d-Weinsäure-dimethylester und Allylamin in absol. Alkohol (FRANKLAND, TWISS, *Soc.* **89**, 1856). — Platten (aus Alkohol + Essigester). F: 183°. $[\alpha]_D^{20}$: +110,3° (in Pyridin; p = 2,528); $[\alpha]_D^{20}$: +119,8° (in Methylalkohol; p = 2,900); $[\alpha]_D^{20}$: +108,2° (in Wasser; p = 2,392).

[α-Imino-äthyl]-monothiomalonsäure-äthylester-allylamid bezw. **[α-Amino-äthyliden]-monothiomalonsäure-äthylester-allylamid** $C_{10}H_{16}O_2N_2S = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C({:}NH)\cdot CH_3$ bezw. $CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5){:}C(NH_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus äquivalenten Mengen β-Amino-crotonsäure-äthylester und Allylsenföl (BEHREND, HENNICKE, *A.* **344**, 22). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 105—106°. Sehr wenig löslich in Wasser und Äther.

Salpetrigsäure-methylallylamid, N-Nitroso-methylallylamin, Methylallylnitrosamin $C_4H_8ON_2 = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot NO$. Öl. Kp: 170—174°. Ziemlich löslich in Wasser (PARTHEIL, VON BROICH, *B.* **30**, 619).

Salpetersäure-methylallylamid, N-Nitro-methylallylamin, Methylallylnitramin $C_4H_8O_2N_2 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot NO_2$. Eine Verbindung, die vielleicht diese Konstitution besitzt s. bei Methylnitramin, Syst. No. 395.

Triäthyl-[γ-chlor-allyl]-ammoniumchlorid $C_9H_{19}NCl_2 = CHCl:CH\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_3Cl$. *B.* Entsteht neben Triäthyl-[β-chlor-allyl]-ammoniumchlorid (s. u.) beim Erhitzen von Trichlorhydrin $CH_2Cl\cdot CHCl\cdot CH_2Cl$ mit 3 Vol. Triäthylamin auf 100° (REBOUL, *Bl.* [2] **39**, 521). — Chloroplatinat. Orangegelb.

Triäthyl-[β-chlor-allyl]-ammoniumchlorid $C_9H_{19}NCl_2 = CH_2:CCl\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_3Cl$. *B.* Entsteht neben Triäthyl-[γ-chlor-allyl]-ammoniumchlorid (s. o.) beim Erhitzen von Trichlorhydrin mit 3 Vol. Triäthylamin auf 100° (R., *Bl.* [2] **39**, 521). Entsteht auch bei der Einw. von Triäthylamin auf 2.3-Dichlor-propen-(1) (R.). — Chloroplatinat. Orangerote Nadeln. Schwer löslich in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser.

Bis-[β-chlor-allyl]-amin (?) $C_6H_9NCl_2 = (CH_2:CCl\cdot CH_2)_2NH$ (?). *B.* Aus Trichlorhydrin und 7—8 Vol. alkoh. Ammoniak bei 130—140° (ENGLER, *A.* **142**, 77). — Schweres Öl. Kp: ca. 194° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Die Salze sind zerfließlich. — $C_6H_9NCl_2 + HCl$. Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_6H_9NCl_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol, unlöslich in Äther.

Äthyl-bis-[β-chlor-allyl]-amin (?) $C_8H_{13}NCl_2 = (CH_2:CCl\cdot CH_2)_2N\cdot C_2H_5$ (?). *B.* Aus Bis-[chlorallyl]-amin (s. o.) und überschüssigem C_2H_5I im geschlossenen Rohr bei 100° (ENGLER, *A.* **142**, 81). — Kp: oberhalb 200° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Bildet zerfließliche Salze. — $C_8H_{13}NCl_2 + HCl$. Löslich in Wasser und Alkohol.

N-[β-Chlor-allyl]-thioharnstoff $C_4H_7N_2ClS = CH_2:CCl\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus [β-Chlor-allyl]-senföl (s. u.) und NH_3 (HENRY, *B.* **5**, 188; *C. r.* **95**, 850; DIXON, *Soc.* **79**, 554). — Krystalle. F: 90—91° (H.), 93,5—94,5° (korr.) (D.). — Bleibt beim Kochen in wäßr. Lösung unverändert (D.).

[β-Chlor-allyl]-isothiocyanat, [β-Chlor-allyl]-senföl $C_4H_4NClS = CH_2:CCl\cdot CH_2\cdot N:CS$. *B.* Aus 2.3-Dichlor-propen-(1) $CH_2Cl\cdot CCl:CH_2$ und Kaliumrhodanid in alkoh. Lösung (HENRY, *B.* **5**, 188; *C. r.* **95**, 850; DIXON, *Soc.* **79**, 554). — Stechend riechende Flüssigkeit. Kp: 180—181° (H.), 182° (korr.) (D.). D^{12}: 1,27 (H.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser (D.). — Liefert mit Ammoniak N-[β-Chlor-allyl]-thioharnstoff (H.; D.). Beim Erhitzen mit Thiobenzoesäure in Benzol entsteht N-[β-Chlor-allyl]-benzamid (WHEELER, MERRIAM, *Am. Soc.* **23**, 298).

Bis-[β.γ-dichlor-allyl]-amin $C_6H_7NCl_4 = (CHCl:CCl\cdot CH_2)_2NH$. *B.* Aus 1.2.2.3-Tetrachlor-propan und alkoh. Ammoniak bei 120° (FITTIG, PFEFFER, *A.* **135**, 363). — Nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit, mit Wasserdämpfen flüchtig. In Wasser wenig löslich, leicht löslich in Alkohol. Reagiert stark alkalisch. — $C_6H_7NCl_4 + HCl$. Nadeln. In Wasser und absol. Alkohol leicht löslich. — Saures Oxalat $C_6H_7NCl_4 + C_2H_2O_4$. Blättchen. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser und kaltem Alkohol, leichter in heißem Alkohol. — $2C_6H_7NCl_4 + 2HCl + PtCl_4$ (?). Carmoisinrote Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Äther.

2-Brom-3-amino-propen-(1) (?), **β-Brom-γ-amino-α-propylen** (?), **β-Brom-allylamin** (?) $C_3H_6NBr = CH_2:CBr\cdot CH_2\cdot NH_2$ (?). Zur Konstitution vgl. RUDZICK, *B.* **34**, 3543. — *B.* Beim Eintragen von salzsaurem β.γ-Dibrom-propylamin in überschüssige alkoholische Kalilauge (PAAL, *B.* **21**, 3191). Aus Tribromhydrin $CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2Br$ und überschüssigem alkoholischem Ammoniak bei 100° (GALEWSKY, *B.* **23**, 1067). — Sehr unbeständige Flüssigkeit. Siedet nicht unzersetzt bei 125° (P.). Mischbar mit den gebräuchlichen Lösungsmitteln (P.). — $C_3H_6NBr + HCl$. Nadeln oder Prismen. F: 177—180°. Leicht löslich in Wasser oder heißem Alkohol (P.). — $C_3H_6NBr + HBr$. Prismen (aus Alkohol). F: 175° (PAAL, HERMANN, *B.* **22**, 3079). Löslich in Wasser und Alkohol (P.). — Saures Oxalat $C_3H_6NBr + C_2H_2O_4$. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 136—138°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und in Äther (P.). — $C_3H_6NBr + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser) (P.). — $2C_3H_6NBr + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blätter (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in absol. Alkohol (P.).

Trimethyl-[β-brom-allyl]-ammoniumhydroxyd (?) $C_6H_{14}ONBr = CH_2:CBr\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ (?). *B.* Das Bromid entsteht aus Trimethyl-[β.γ-dibrom-propyl]-ammoniumbromid $CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3Br$ und 1 Mol.-Gew. alkoh. Kalilauge (PARTHEIL, *A.* **268**, 157), ferner aus Tribromhydrin und Trimethylamin in Alkohol bei 100° (E. SCHMIDT, HARTMANN, *A.* **337**, 114). Durch Behandlung mit Silberoxyd entsteht aus dem Bromid die freie Base (PARTHEIL, *A.* **268**, 169). — Spaltet in wäßr. Lösung Trimethylamin ab (PAR., *A.* **268**, 168). Das Bromid liefert in Chloroform mit Brom ein Perbromid, das beim

Kochen mit absol. Alkohol in Trimethyl-tribrompropyl-ammoniumbromid übergeht (PAR., *A.* **268**, 159). Bei Behandlung mit 1 Mol.-Gew. alkoh. Kalilauge entsteht Trimethyl-cyclopropenyl-ammoniumbromid $\begin{matrix}CH \\ \cdot\cdot \\ CH\end{matrix}\!\!>CH\cdot N(CH_3)_3Br$ bezw. Trimethyl-propargyl-ammoniumbromid $CH\vdots C\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3Br$ (s. bei Trimethyl-[β.γ-dibrom-propyl]-ammoniumhydroxyd, S. 150) (PAR., *A.* **268**, 160; vgl. *A.* **268**, 165 Anm.; PAAL, *B.* **24**, 3036). — Salze. $C_6H_{13}BrN\cdot Br$. Säulen oder Tafeln (aus Alkohol). F: 165°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in kaltem Chloroform, unlöslich in Äther (PAR.). — $C_6H_{13}BrN\cdot Cl + AuCl_3$. Schwefelgelbe Nadeln oder Blättchen. F: 181° (PAR.), 185° (SCH., H.). Schwer löslich in kaltem Wasser (PAR.; SCH., H.). — $2C_6H_{13}BrN\cdot Cl + PtCl_4$. Rotbraune Täfelchen. Schmilzt unter Zers. bei 220° (PAR.), 190—210° (SCH., H.).

Triäthyl-[β-brom-allyl]-ammoniumhydroxyd $C_9H_{20}ONBr = CH_2{:}CBr\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_3\cdot OH$ (?). *B.* Das Bromid entsteht aus Triäthyl-[β.γ-dibrom-propyl]-ammoniumbromid bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. alkoh. Kalilauge (PARTHEIL, VON BROICH, *B.* **30**, 621). — Salze. $C_9H_{19}BrN\cdot Br$. Hygroskopische Krystalle. — $2C_9H_{19}BrN\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbrote Krystalle. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, unlöslich in Äther.

Isobutyl-[β-brom-allyl]-amin (?) $C_7H_{14}NBr = CH_2{:}CBr\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ (?). *B.* Aus [β.γ-Dibrom-propyl]-isobutylamin bei längerem Kochen mit verd. Alkohol oder aus dessen bromwasserstoffsaurem Salz bei der Einw. von überschüssiger kalter alkoh. Kalilauge (PAAL, *B.* **21**, 3194). — Öl. — Saures Oxalat $C_7H_{14}NBr + C_2H_2O_4$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 230—231°. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Isoamyl-[β-brom-allyl]-amin (?) $C_8H_{16}NBr = CH_2{:}CBr\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_5H_{11}$ (?). *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (PAAL, *B.* **21**, 3195). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt gegen 150°. Unlöslich in Wasser.

Bis-[β-brom-allyl]-amin $C_6H_9NBr_2 = (CH_2{:}CBr\cdot CH_2)_2NH$. *B.* Aus Tribromhydrin (SIMPSON, *A. ch.* [3] **56**, 129), sowie aus 2.3-Dibrom-propen-(1) durch alkoh. Ammoniak bei 100° (REBOUL, *A. ch.* [3] **60**, 47; *A. Spl.* **1**, 232). — Nicht unzersetzt siedendes Öl (S.). Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol (S.). — Geht durch anhaltendes Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 250° in β-Picolin C_6H_7N über (BAEYER, *A.* **155**, 290). — $C_6H_9NBr_2 + HCl$. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther (S.). — $C_6H_9NBr_2 + HgCl_2$. Nadeln (aus Alkohol). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (S.). — $2C_6H_9NBr_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelber Niederschlag. Fast unlöslich in absol. Alkohol (S.).

Äthyl-bis-[β-brom-allyl]-amin $C_8H_{13}NBr_2 = (CH_2{:}CBr\cdot CH_2)_2N\cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus Bis-[β-brom-allyl]-amin und überschüssigem Äthyljodid bei 100° (SIMPSON, *A. ch.* [3] **56**, 136). — In Wasser unlösliches Öl. Riecht nach Muskatnuß. — Hydrojodid. Löslich in warmem Wasser.

N-[β-Brom-allyl]-thioharnstoff $C_4H_7N_2BrS = CH_2{:}CBr\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus [β-Brom-allyl]-senföl und Ammoniak (HENRY, *B.* **5**, 188). — F: 110—111°.

[β-Brom-allyl]-isothiocyanat, [β-Brom-allyl]-senföl $C_4H_4NBrS = CH_2{:}CBr\cdot CH_2\cdot N{:}CS$. *B.* Aus 2.3-Dibrom-propen-(1) und Kaliumrhodanid in Alkohol (HENRY, *B.* **5**, 188). — Kp: ca. 200°. — Liefert mit Ammoniak N-[β-Brom-allyl]-thioharnstoff.

3. Derivat eines *Aminopropens* C_3H_7N *mit unbekannter Stellung der Aminogruppe.*

Trimethylpropenylammoniumhydroxyd $C_6H_{15}ON = CH_3\cdot CH{:}CH\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ oder **Trimethylisopropenylammoniumhydroxyd** $C_6H_{15}ON = CH_3\cdot C({:}CH_2)\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht aus Propylenbromid und Trimethylamin in Alkohol bei 100° (E. SCHMIDT, KLEINE, *A.* **337**, 87). — Salze. $C_6H_{14}N\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. F: 199—202°. — $2C_6H_{14}N\cdot Cl + PtCl_4$. Dunkelorangerote Schuppen. F: 249° (Zers.).

3. Amine C_4H_9N.

1. *4-Amino-buten-(1), δ-Amino-α-butylen, Allylomethylamin* $C_4H_9N = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ (s. auch No. 3).

Dimethyl-allylomethyl-amin, des-Dimethylpyrrolidin[1]) (in der Literatur „Dimethylpyrrolidin" genannt) $C_6H_{13}N = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Bei der Destillation des N.N-Dimethyl-pyrrolidiniumjodids (Syst. No. 3037) mit festem Kaliumhydroxyd (CIAMICIAN, MAGNAGHI, *G.* **15**, 499; *B.* **18**, 2080). — Flüssig. Kp: 89—92°. Löslich in Wasser.

[1]) Zur Bezeichnung vgl. WILLSTÄTTER, *A* **317**, 268.

Trimethyl-allylomethyl-ammoniumhydroxyd (in der Literatur „Trimethyl-pyrrolidiniumhydroxyd" genannt) $C_7H_{17}ON = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht durch Kochen von Dimethyl-allylomethyl-amin mit Methyljodid und Methylalkohol (CIAMICIAN, MAGNAGHI, *G.* **15**, 500; *B.* **18**, 2081). — Jodid $C_7H_{16}N\cdot I$. Nadeln (aus absol. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, wird daraus durch Kali gefällt. Zerfällt bei der Destillation mit festem Kaliumhydroxyd in Trimethylamin und Butadien-(1.3).

N-Allylomethyl-thioharnstoff $C_5H_{10}N_2S = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus Allylomethylsenföl durch alkoh. Ammoniak (SJOLLEMA, *R.* **20**, 240). — Nadeln (aus Wasser). F: 64°. $D^{78,1}$: 1,0638. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Äther (SJ.). $n_\alpha^{78,1}$: 1,57176; $n_\beta^{78,1}$: 1,59411; $n_\gamma^{78,1}$: 1,60849 (EIJKMAN, *R.* **20**, 241). Molekular-Refraktion und -Dispersion: E., *R.* **20**, 241; *C.* **1907** II, 1210.

Allylomethylisothiocyanat, Allylomethylsenföl $C_5H_7NS = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N:CS$. *V.* In den Samen von Brassica napus L. (Colzasaat) (SJOLLEMA, *R.* **20**, 237). — *Darst.* Aus den Preßrückständen der Samen durch Vermischen mit weißem Senfsamen und Destillation mit Wasserdampf unter vermindertem Druck (SJ.). — Stark lichtbrechendes Öl. Kp: 174° (geringe Zers.). D_4^{11}: 0,9933. — Reduziert Permanganat; entfärbt Bromwasser.

2. ***1-Amino-buten-(2), α-Amino-β-butylen, Crotylamin*** $C_4H_9N = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot NH_2$ (s. auch No. 3). *B.* Aus Crotonaldoxim $CH_3\cdot CH:CH\cdot CH:N\cdot OH$ durch Reduktion mit Natriumamalgam und Essigsäure (SCHINDLER, *M.* **12**, 416). Bei 3-stdg. Erhitzen von 4,8 g salzsaurem β-Chlor-butylamin mit 15 ccm 33%iger Kalilauge und 20 ccm Wasser im geschlossenen Rohr auf 100° (BOOKMAN, *B.* **28**, 3114). — Flüssigkeit von durchdringend ammoniakalischem Geruch. Kp: 81—85°; ziemlich löslich in Wasser (SCH.). — $2C_4H_9N+2HCl+PtCl_4$. Gelbe Tafeln. Schmilzt unter Zers. bei 193° (SCH.), 195—196° (B.).

Dicrotylamin (?) $C_8H_{15}N = [CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2]_2NH$ (?). *B.* Man erhitzt Bis-[β-äthoxy-butyl]-amin (S. 292) mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) im geschlossenen Rohr auf 140—150° und destilliert das Reaktionsprodukt mit konz. Kalilauge (BOOKMAN, *B.* **28**, 3118). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

N-Crotyl-thioharnstoff $C_5H_{10}N_2S = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus Crotylsenföl und wäßr. Ammoniak auf dem Wasserbade (CHARON, *A. ch.* [7] **17**, 264). — Krystalle. F: 105°. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem, löslich in Alkohol und Äther.

Crotylisothiocyanat, Crotylsenföl $C_5H_7NS = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot N:CS$. *B.* Aus 1-Brom-buten-(2) und Kaliumrhodanid in Methylalkohol (CHARON, *A. ch.* [7] **17**, 262). — Rettichartig riechende Flüssigkeit. Kp_{50}: 83—85°. D^0: 0,9927.

3. ***Amino-buten mit unbekannter Lage der Doppelbindung*** $C_4H_9N = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ oder $CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot NH_2$ (vgl. No. 1 und No. 2). *B.* Bei 5-stdg. Erhitzen von 2 g salzsaurem γ-Chlor-butylamin mit 10 ccm 5,4-fach normaler alkoh. Kalilauge auf 180° (LUCHMANN, *B.* **29**, 1431). — Kp: 80—90°. Sehr leicht flüchtig. — $2C_4H_9N+2HCl+PtCl_4$ (bei 100°). Goldgelbe Blättchen (aus Wasser). F: 204°. Leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Äther.

4. ***1-Amino-2-methyl-propen-(1), α-Amino-β-methyl-α-propylen, [β.β-Dimethyl-vinyl]-amin*** $C_4H_9N = (CH_3)_2C:CH\cdot NH_2$.

Trimethyl-[β.β-dimethyl-vinyl]-ammoniumhydroxyd, Dimethylneurin $C_7H_{17}ON = (CH_3)_2C:CH\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht in geringer Menge aus Isobutylenbromid und Trimethylamin in Alkohol bei 100° (E. SCHMIDT, KLEINE, *A.* **337**, 91). — Chlorid. Physiologische Wirkung: MEYER, *A.* **337**, 39; *Ar.* **242**, 708. — $C_7H_{16}N\cdot Cl+AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln. F: 190—191°. Sehr wenig löslich in Wasser (SCH., K.). — $2C_7H_{16}N\cdot Cl+PtCl_4+H_2O$. Orangefarbene Blättchen. F: 206—207°. Schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Wasser (SCH., K.).

Isobutyliden-[β.β-dimethyl-vinyl]-amin $C_8H_{15}N = (CH_3)_2C:CH\cdot N:CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei 2—3-stdg. Erhitzen von Triisobutylidendiamin (Bd. I, S. 674) auf 140° (LIPP, *A.* **211**, 349). — Stark lichtbrechendes Öl. Kp_{715}: 145—147°. Fast unlöslich in Wasser, erteilt diesem aber eine schwache alkalische Reaktion; in jedem Verhältnis mischbar mit Alkohol und Äther. — Wird von kochender Kalilauge nicht verändert. Löst sich sehr leicht in Säuren unter Zerfall in Isobutyraldehyd und NH_3.

Trimethyl-[α-brom-β.β-dimethyl-vinyl]-ammoniumhydroxyd $C_7H_{16}ONBr = (CH_3)_2C:CBr\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ s. S. 57.

5. ***Verbindungen, die sich höchstwahrscheinlich von 3-Amino-2-methyl-propen-(1), γ-Amino-β-methyl-α-propylen, [β-Methyl-allyl]-amin*** $C_4H_9N = CH_2:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot NH_2$ ***ableiten.***

N-[β-Methyl-allyl]-thioharnstoff (?) $C_5H_{10}N_2S = CH_2:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$ (?). *B.* Aus [β-Methyl-allyl]-senföl (s. u.) und starkem wäßr. Ammoniak (A. W. HOFMANN, *B.* 7, 516). — Krystalle. F: 85°.

[β-Methyl-allyl]-isothiocyanat (?), **[β-Methyl-allyl]-senföl** (?), **„Crotonylsenföl"** $C_5H_7NS = CH_2:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot N:CS$ (?). *B.* Aus rohem [β-Methyl-allyl]-amin (erhalten durch Behandeln von Isobutylendibromid mit alkoh. Ammoniak bei 100°) durch Umsetzen mit Schwefelkohlenstoff und Destillation des erhaltenen Salzes mit Quecksilberchlorid (A. W. HOFMANN, *B.* 7, 511, 516). — Flüssigkeit von senfölartigem Geruch. Kp: ca. 179°.

4. Amine $C_5H_{11}N$.

1. ***4-Amino-penten-(1), δ-Amino-α-amylen, [α-Allyl-äthyl]-amin*** $C_5H_{11}N = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von α-Nitro-α-allyl-äthan (Bd. I, S. 210) mit Zink und Salzsäure (GAL, *C. r.* 76, 1355; *J.* 1873, 333). — Kp: 85°. Löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_5H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen. Ziemlich löslich in Wasser.

2. ***5-Amino-penten-(1), ε-Amino-α-amylen, [β-Allyl-äthyl]-amin*** $C_5H_{11}N = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$.

5-Dimethylamino-penten-(1), Dimethyl-[β-allyl-äthyl]-amin, des-Dimethylpiperidin[1] (in der Literatur „Dimethylpiperidin" genannt) $C_7H_{15}N = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Destillation von N.N-Dimethyl-piperidiniumhydroxyd (A. W. HOFMANN, *B.* 14, 661; LADENBURG, MUGDAN, BRZOSTOVICZ, *A.* 279, 353) oder von N.N-Dimethyl-α-methyl-pyrrolidiniumhydroxyd (L., M., BR.). Durch Reduktion von N.N-Dimethyl-α-brommethyl-pyrrolidiniumbromid oder von N.N-Dimethyl-α-jodmethyl-pyrrolidiniumjodid mit Zinkstaub und Wasser, mit Zink und Schwefelsäure, mit Zinn und Salzsäure oder mit Natriumamalgam (WILLSTÄTTER, *B.* 33, 377). — Flüssigkeit von ammoniakalischem Geruch. Kp: 118° (A. W. H.; W.). D^0: 0,7705 (L., M., BR.); $D_4^{14,9}$: 0,7634 (EIJKMAN, *B.* 25, 3071). Schwer löslich in Wasser (W.). $n_\alpha^{14,9}$: 1,42167; $n_\beta^{14,9}$: 1,43118 (E.). Zieht begierig CO_2 an (A. W. H.). — Reduziert in kalter schwefelsaurer Lösung Permanganat sofort (W.). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Base entsteht zunächst das Hydrochlorid (A. W. H.; MERLING, *A.* 264, 315), das bei weiterer Einw. von Chlorwasserstoff bei 130—180° in salzsaures Dimethyl-[δ-chlor-n-amyl]-amin und weiter bei 200—210° unter Abspaltung von Methylchlorid in N-Methyl-α-methyl-pyrrolidin übergeht (ME., *A.* 264, 316, 321; vgl. L., M., BR.). Beim Zusatz von Brom in Eisessig zu einer gekühlten wäßr. Lösung von des-Dimethylpiperidiniumbromid entsteht Dimethyl-[δ.ε-dibrom-n-amyl]-ammoniumbromid (W.; vgl. ME., *B.* 17, 2139), das leicht in N.N-Dimethyl-α-brommethyl-pyrrolidiniumbromid übergeht (W.; vgl. ME., *B.* 19, 2630). Dieses entsteht direkt durch Einw. von Brom auf des-Dimethylpiperidin in Chloroform (W.); analog entsteht mit Jod N.N-Dimethyl-α-jodmethyl-pyrrolidiniumjodid (W.; vgl. LADENBURG, *A.* 247, 58). — $C_7H_{15}N + HCl$. Krystallmasse (A. W. H.). — $C_7H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln (A. W. H.; L.). — Chloroplatinat. Rote monokline (HJORTDAHL, *A.* 247, 57) Krystalle (L.).

Trimethyl-[β-allyl-äthyl]-ammoniumhydroxyd, des-Dimethylpiperidin-hydroxymethylat („Trimethylpiperidiniumhydroxyd") $C_8H_{19}ON = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus des-Dimethylpiperidin und Methyljodid; es liefert mit Ag_2O die freie Base (A. W. HOFMANN, *B.* 14, 663). — Zerfällt bei der Destillation hauptsächlich in Piperylen (Bd. I, S. 251) und Trimethylamin und daneben in Methylalkohol und des-Dimethylpiperidin. Bei der Destillation mit Eisessig entstehen Essigsäuremethylester und essigsaures des-Dimethylpiperidin. — Jodid $C_8H_{18}N\cdot I$. Prismen (aus absol. Alkohol). F: 200°. Wird aus der wäßr. Lösung durch Natronlauge gefällt.

Methyl-propyl-[β-allyl-äthyl]-amin $C_9H_{19}N = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge bei der Destillation des N-Methyl-N-propyl-piperidiniumhydroxyds (v. BRAUN, *B.* 42, 2535). — Nicht rein erhalten.

Dimethyl-propyl-[β-allyl-äthyl]-ammoniumjodid $C_{10}H_{22}NI = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)I$. *B.* Aus Methyl-propyl-[β-allyl-äthyl]-amin und Methyljodid (v. BRAUN, *B.* 42, 2535). — F: 110°. Hygroskopisch.

Methyl-butyl-[β-allyl-äthyl]-amin $C_{10}H_{21}N = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Destillation des N-Methyl-N-butyl-piperidiniumhydroxyds, neben geringeren Mengen Methylpiperidin (v. BRAUN, *B.* 42, 2536). — Kp: 183—184°. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — Chloroplatinat. F: 137°.

[1]) Zur Bezeichnung vgl. WILLSTÄTTER, *A.* 317, 268.

Dimethyl-butyl-[β-allyl-äthyl]-ammoniumjodid $C_{11}H_{24}NI = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)I$. *B.* Aus Methyl-butyl-[β-allyl-äthyl]-amin und CH_3I (v. B., *B.* **42**, 2536). — Sehr hygroskopisch. Schmilzt unterhalb 100°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Methyl-isoamyl-[β-allyl-äthyl]-amin, des-Methyl-isoamylpiperidin (in der Literatur als „Methylisoamylpiperidin" bezeichnet) $C_{11}H_{23}N = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot C_5H_{11}$. Zur Konstitution vgl. auch: LADENBURG, *B.* **16**, 2058; ROSER, HOWARD, *B.* **19**, 1602. — *B.* Bei der Destillation des N-Methyl-N-isoamyl-piperidiniumhydroxyds (SCHOTTEN, *B.* **15**, 422). — Flüssig. Kp: 190—193° (SCH.). Leichter als Wasser und darin wenig löslich (SCH.). — Liefert mit Methyljodid ein krystallinisches Additionsprodukt (SCH.). — Hydrochlorid. Sehr hygroskopisch; leicht schmelzbar. — $2C_{11}H_{23}N + 2HCl + PtCl_4$. Wird bei 100° weich und schmilzt bei 140°.

Dimethyl-jodmethyl-[β-allyl-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_8H_{18}ONI = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2(CH_2I)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erwärmen äquimolekularer Mengen von des-Dimethylpiperidin und Methylenjodid auf 55° (LADENBURG, *B.* **14**, 1347). — $C_8H_{17}IN\cdot I$ („Dimethylpiperidinmethylenjodid"). Prismen. Schmilzt unter heißem Wasser. Leicht löslich in heißem Wasser. Gibt beim Schütteln mit Ag_2O nur einen Teil des Jods ab. — $C_8H_{17}IN\cdot Cl + AuCl_3$. Hellgelbe Krystalle. Löst sich in heißem Wasser unter Abscheidung von Gold. — $2C_8H_{17}IN\cdot Cl + PtCl_4$. Orangerote Nadeln.

3. ***3-Amino-2-methyl-buten-(2), γ-Amino-β-methyl-β-butylen, [Trimethylvinyl]-amin*** $C_5H_{11}N = (CH_3)_2C:C(CH_3)\cdot NH_2$.

Trimethyl-[trimethylvinyl]-ammoniumhydroxyd, Trimethylneurin $C_8H_{19}ON = (CH_3)_2C:C(CH_3)\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht aus Trimethyläthylendibromid und Trimethylamin in Alkohol bei 100° (E. SCHMIDT, KLEINE, *A.* **337**, 98). — Chlorid. Physiologisches Verhalten: H. MEYER, *A.* **337**, 39; *Ar.* **242**, 708. — $C_8H_{18}N\cdot Cl + AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln. F: 193°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (SCH., K.). — $2C_8H_{18}N\cdot Cl + PtCl_4 + H_2O$. Orangefarbene Blättchen. F: ca. 206°. Schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser (SCH., K.).

4. Derivate eines ***Amino-methylbutens*** $C_5H_{11}N$ ***von ungewisser Konstitution.***

Dimethyl-[β-methyl-β-vinyl-äthyl]-amin $C_7H_{15}N = CH_2:CH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$ oder **Dimethyl-[β-isopropenyl-äthyl]-amin** $C_7H_{15}N = CH_2:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$ oder Gemisch beider. *B.* Durch Destillation von β-Methyl-N.N-dimethyl-pyrrolidiniumjodid mit der 4—5-fachen Menge festem Kaliumhydroxyd (EULER, Über eine Synthese und die Konstitution des Isoprens, Habilitationsschrift [Leipzig 1897]; *C.* **1898** I, 247; vgl. *B.* **30**, 1990). — Öl. Kp: etwa 112—115°. Reduziert Goldchlorid.

Jodmethylat $C_8H_{18}NI = CH_2:CH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3I$ oder $CH_2:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3I$ oder Gemisch beider. *B.* Aus dem Amin $C_7H_{15}N$ (s. o.) und Methyljodid in Methylalkohol (EULER, Habilitationsschrift, S. 24; *C.* **1898** I, 248; vgl. *B.* **30**, 1990). — Äußerst hygroskopische Nädelchen (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in kaltem absol. Alkohol, daraus durch Äther fällbar. — Gibt bei der Destillation mit festem Kaliumhydroxyd Isopren.

5. ***Amin*** $C_5H_{11}N$ ***von unbekannter Konstitution aus Fuselölamylen.*** Über einen Thioharnstoff $C_6H_{12}N_2S = C_5H_9\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$ und ein Senföl $C_6H_9NS = C_5H_9\cdot N:CS$, die aus einem aus Fuselölamylen gewonnenen Amin erhalten wurden, vgl. A. W. HOFMANN, *B.* **8**, 106; **12**, 991.

6. Über ein ***Ptomain*** $C_5H_{11}N$ vgl. Syst. No. 4807.

5. Amine $C_6H_{13}N$.

1. ***5-Amino-hexen-(1), ε-Amino-α-hexylen, [Methyl-allylomethyl-carbin]-amin*** $C_6H_{13}N = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion des Allylacetoxims mit Natrium und Alkohol (v. BRAUN, STECHELE, *B.* **33**, 1474). — *Darst.* Man versetzt die Lösung des Phenylhydrazinderivates von 40 g Allylaceton in 800 ccm 96%igem Alkohol mit 120 g Eisessig und trägt bei 60—70° allmählich 1200 g 2%iges Natriumamalgam ein, indem man ausgeschiedenes Natriumacetat durch Zusatz von etwas warmem Wasser in Lösung bringt; man gießt dann 120 g Eisessig hinzu und trägt nochmals 1200 g Natriumamalgam ein. Aus der heißen, vom Alkohol befreiten Flüssigkeit fällt man die Amine mit Natronlauge; die freien Amine versetzt man mit verd. Schwefelsäure bis zum Verschwinden der alkal. Reaktion, worauf man das Anilin durch Ausschütteln mit Äther entfernt; das zurückbleibende Sulfat wird mit Natronlauge zerlegt und das Amin mit Dampf destilliert (MERLING, *A.* **264**, 324). — Nach Piperidin riechendes Öl. Kp: 117—118°; D^{15}: 0,779 (M.).

Mit Wasser mischbar (M.). — Einw. von Brom: v. B., ST. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in das auf 130° erhitzte Hydrochlorid entsteht salzsaures 5-Chlor-2-amino-hexan (M.). — Salzsaures und bromwasserstoffsaures Salz. Zerfließliche Krystallmassen (M.). — $2C_6H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Löslich in kaltem Wasser (M.).

5-Dimethylamino-hexen-(1), Dimethyl-[methyl-allylomethyl-carbin]-amin $C_8H_{17}N = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von scharf getrocknetem Trimethyl-[methyl-allylomethyl-carbin]-ammoniumchlorid (MERLING, *A.* **264**, 326). — Öl von betäubendem Geruch. Kp: 138—140°; D^{15}: 0,780 (M.); $D_4^{11,8}$: 0,7834 (EIJKMAN, *B.* **25**, 3072). Unlöslich in Wasser (M.). $n_\alpha^{11,8}$: 1,43093; $n_\beta^{11,8}$: 1,44027 (E.). — Chloroaurat. Gelbe Krystalle (M.). — $2C_8H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Warzen. Leicht löslich (M.).

Trimethyl-[methyl-allylomethyl-carbin]-ammoniumhydroxyd $C_9H_{21}ON = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus 5-Amino-hexen-(1), Methyljodid und methylalkoh. Kalilauge; es liefert mit Silberoxyd die freie Base (MERLING, *A.* **264**, 325, 348). — Zerfällt bei 160° in Trimethylamin, Diallyl und Isodiallyl (Bd. I, S. 254). — Jodid $C_9H_{20}N\cdot I$. Prismen (aus Alkohol). F: 199—200°.

Schwefligsäure-[methyl-allylomethyl-carbin]-imid, Thionyl-[methyl-allylomethyl-carbin]-amin $C_8H_{11}ONS = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot N:SO$. *B.* Man versetzt eine äther. Lösung von 3 Mol.-Gew. 5-Amino-hexen-(1) mit 1 Mol.-Gew. Thionylchlorid (MICHAELIS, JACOBI, *B.* **26**, 2159). — Süßlich aromatisch riechendes Öl. Kp: 156—158°. D^{15}: 0,9986.

2. ***6-Amino-hexen-(1), ζ-Amino-α-hexylen, [δ-Vinyl-butyl]-amin*** $C_6H_{13}N = CH_2:CH\cdot[CH_2]_3\cdot CH_2\cdot NH_2$.

6-Dimethylamino-hexen-(1), Dimethyl-[δ-vinyl-butyl]-amin $C_8H_{17}N = CH_2:CH\cdot[CH_2]_3\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von N.N-Dimethyl-α-pipecoliniumhydroxyd auf 140° (MERLING, *A.* **264**, 337). — Öl; riecht nach Piperidin. Kp: 143—143,5° (M.). D^{15}: 0,767 (M.); $D_4^{12,1}$: 0,7730 (EIJKMAN, *B.* **25**, 3072). Mit Wasser nicht mischbar (M.). $n_\alpha^{12,1}$: 1,42797; $n_\beta^{12,1}$: 1,43758 (E.). — Das salzsaure Salz absorbiert bei 160—180° 1 Mol.-Gew. Chlorwasserstoff unter Bildung von salzsaurem 5-Chlor-1-dimethylamino-hexan (M.).

Trimethyl-[δ-vinyl-butyl]-ammoniumhydroxyd $C_9H_{21}ON = CH_2:CH\cdot[CH_2]_3\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus 6-Dimethylamino-hexen-(1) und Methyljodid in Methylalkohol; es liefert mit Silberoxyd die freie Base (MERLING, *A.* **264**, 342). — Zerfällt bei 150° in Trimethylamin, Diallyl und Isodiallyl (Bd. I, S. 254). — Jodid $C_9H_{20}N\cdot I$. Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 126—129°.

3. ***5-Amino-hexen-(2), ε-Amino-β-hexylen, [α-Crotyl-äthyl]-amin*** $C_6H_{13}N = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH_2$.

5-Dimethylamino-hexen-(2), Dimethyl-[α-crotyl-äthyl]-amin, des-Tetramethylpyrrolidin (in der Literatur als „Tetramethylpyrrolidin bezeichnet) $C_8H_{17}N = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Man destilliert eine Lösung von N.N-α.α'-Tetramethylpyrrolidiniumjodid in wenig Wasser mit viel festem Kaliumhydroxyd (TAFEL, NEUGEBAUER, *B.* **23**, 1549). — Flüssigkeit. Kp: ca. 130°. Schwer löslich in Wasser.

Trimethyl-[α-crotyl-äthyl]-ammoniumjodid, des-Tetramethylpyrrolidin-jodmethylat $C_9H_{20}NI = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot N(CH_3)_3I$. *B.* Aus 5-Dimethylamino-hexen-(2) und Methyljodid (TAFEL, NEUGEBAUER, *B.* **23**, 1550). — F: 187°.

4. ***4-Amino-2-methyl-penten-(2), δ-Amino-β-methyl-β-amylen, [α.γ.γ-Trimethyl-allyl]-amin*** $C_6H_{13}N = (CH_3)_2C:CH\cdot CH(CH_3)\cdot NH_2$.

4-Dimethylamino-2-methyl-penten-(2) (?), Dimethyl-[α.γ.γ-trimethyl-allyl]-amin (?) $C_8H_{17}N = (CH_3)_2C:CH\cdot CH(CH_3)\cdot N(CH_3)_2$ (?). Zur Konstitution vgl. KOHN, MORGENSTERN, *M.* **28**, 531. — *B.* Aus dem Jodmethylat des N-α.α.α'-Tetramethyl-trimethylenimins

$$\begin{array}{l}(CH_3)_2C-N(CH_3)_2I \\ \quad\;\; | \qquad\;\; | \\ \quad H_2C-CH\cdot CH_3\end{array}$$

, durch Umsetzung mit Ag_2O und Destillation der erhaltenen Ammoniumbase mit konz. Kalilauge (KOHN, *A.* **351**, 146). — Flüssig. Kp_{750}: 136—139°. Ziemlich *schwer löslich in Wasser* (K.). — *Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.* — $C_8H_{17}N + HCl + AuCl_3$. Voluminöse Fällung; schwer löslich in kaltem Wasser (K.). — $2C_8H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Kryställchen (K.).

Trimethyl-[α.γ.γ-trimethyl-allyl]-ammoniumhydroxyd (?) $C_9H_{21}ON = (CH_3)_2C:CH\cdot CH(CH_3)\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ (?). *B.* Das Jodid entsteht aus 4-Dimethylamino-2-methyl-penten-(2) (?) und Methyljodid in Äther; es gibt mit Silberoxyd die freie Base (KOHN, *A.* **351**, 147). — Liefert bei der Destillation 2-Methyl-pentadien-(2.4) (KOHN, MORGENSTERN,

M. **28**, 580) und Trimethylamin (K.). — $C_9H_{20}N\cdot Cl + AuCl_3$. Gelber Niederschlag (K.). — $2C_9H_{20}N\cdot Cl + PtCl_4$. Säulen und Nadeln (aus Wasser) (K.).

Dimethyl-äthyl-[α.γ.γ-trimethyl-allyl]-ammoniumhydroxyd (?) $C_{10}H_{23}ON$ = $(CH_3)_2C:CH\cdot CH(CH_3)\cdot N(CH_3)_2(C_2H_5)\cdot OH$ (?). *B.* Das Jodid entsteht aus 4-Dimethylamino-2-methyl-penten-(2) (?) und Äthyljodid im geschlossenen Rohr im Wasserbad (Kohn, *A.* **351**, 148). — $C_{10}H_{22}N\cdot Cl + AuCl_3$. Gelber Niederschlag. — $2C_{10}H_{22}N\cdot Cl + PtCl_4$. Nadeln.

5. ***1-Amino-2-methyl-penten-(4), ε-Amino-δ-methyl-α-amylen, [β-Allyl-propyl]-amin*** $C_6H_{13}N = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot NH_2$.

1-Dimethylamino-2-methyl-penten-(4), Dimethyl-[β-allyl-propyl]-amin $C_8H_{17}N = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Bei der Destillation von N.N-Dimethyl-β-pipecoliniumhydroxyd (Jacobi, Merling, *A.* **278**, 7). — Piperidinartig riechendes Öl. Kp: 129° bis 130°. D^{15}: 0,767. Mit Wasser nicht mischbar. — Beim Einleiten von HCl in das geschmolzene salzsaure Salz entsteht salzsaures 4-Chlor-1-dimethylamino-2-methyl-pentan. — Salzsaures Salz. Krystallmasse.

6. ***2-Amino-2-methyl-penten-(4), δ-Amino-δ-methyl-α-amylen, [Dimethyl-allyl-carbin]-amin*** $C_6H_{13}N = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot NH_2$.

2-Dimethylamino-2-methyl-penten-(4), Dimethyl-[dimethyl-allyl-carbin]-amin $C_8H_{17}N = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Man erhitzt Dimethyldiacetonalkamin $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot N(CH_3)_2$ mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 95—100° und destilliert das Reaktionsprodukt mit 50%iger Kalilauge (Kohn, Schlegl, *M.* **28**, 523). — Flüssigkeit von durchdringendem Amingeruch. Kp: 138—140°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — Verhalten beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure: Goldschmiedt, *M.* **28**, 1065. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — $2C_8H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Kryställchen. Zersetzt sich bei 176° (K., Sch.).

Trimethyl-[dimethyl-allyl-carbin]-ammoniumhydroxyd $C_9H_{21}ON = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus 2-Dimethylamino-2-methyl-penten-(4) und Methyljodid (Kohn, Schlegl, *M.* **28**, 525). — Die aus dem Jodid mit Ag_2O erhaltene Ammoniumbase gibt bei der trocknen Destillation 2-Methyl-pentadien-(2.4) und Trimethylamin. — Chloroaurat. Gelber Niederschlag. Wird durch heißes Wasser zersetzt. — $2C_9H_{20}N\cdot Cl + PtCl_4$. Rötlichgelbe Nädelchen. Zersetzt sich bei 177°.

2-Methyläthylamino-2-methyl-penten-(4), Methyl-äthyl-[dimethyl-allyl-carbin]-amin $C_9H_{19}N = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot N(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Destillation des aus dem Jodmethylat des N-Äthyl-α.α.α'-trimethyl-trimethylenimins

$$\begin{array}{l}(CH_3)_2C\text{———}N(CH_3)(C_2H_5)I\\ \quad\;\; | \qquad\qquad |\\ \quad CH_2\text{—}CH\cdot CH_3\end{array}$$

mit Ag_2O entstehenden Ammoniumhydroxyds mit festem Kaliumhydroxyd (Kohn, Morgenstern, *M.* **28**, 489). Durch Destillation des aus Methyläthyldiacetonalkamin $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot N(CH_3)\cdot C_2H_5$ und bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr bei 100° entstehenden 4-Brom-2-methyläthylamino-2-methyl-pentans mit 33%iger Kalilauge (K., M.). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 154—156°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — Pikrolonat s. bei Pikrolonsäure, Syst. No. 3561. — $2C_9H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus Wasser). F: 159—160°; zersetzt sich bei 163°. Leicht löslich in Wasser.

Dimethyl-äthyl-[dimethyl-allyl-carbin]-ammoniumhydroxyd $C_{10}H_{23}ON = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot N(CH_3)_2(C_2H_5)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus 2-Methyläthylamino-2-methyl-penten-(4) und CH_3I (K., M., *M.* **28**, 491). — Die aus dem Jodid in wäßr. Lösung mit Ag_2O erhaltene Ammoniumbase gibt bei der Destillation Dimethyläthylamin und 2-Methyl-pentadien-(2.4). — $C_{10}H_{22}N\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Flocken. — $2C_{10}H_{22}N\cdot Cl + PtCl_4$. Prismen (aus Wasser). Sintert bei 154°, schmilzt bei 155—156° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser.

7. ***3-Amino-2.2-dimethyl-buten-(3), β-Amino-γ.γ-dimethyl-α-butylen, [α-tert.-Butyl-vinyl]-amin*** $C_6H_{13}N = (CH_3)_3C\cdot C(:CH_2)\cdot NH_2$.

Salpetersäure-methyl-[α-tert.-butyl-vinyl]-amid, N-Nitro-methyl-[α-tert.-butyl-vinyl]-amin, Methyl-[α-tert.-butyl-vinyl]-nitramin $C_7H_{14}O_2N_2 = (CH_3)_3C\cdot C(:CH_2)\cdot N(CH_3)\cdot NO_2$. *B.* Aus Pinakolinnitrimin (Bd. I, S. 695) beim Erhitzen mit Methyljodid und Natriummethylat in Methylalkohol (Scholl, *A.* **338**, 28). — Krystalle (aus Ligroin). F: 39°. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln.

Äthyl-[α-tert.-butyl-vinyl]-nitramin $C_8H_{16}O_2N_2 = (CH_3)_3C\cdot C(:CH_2)\cdot N(C_2H_5)\cdot NO_2$. *B.* Aus Pinakolinnitrimin (Bd. I, S. 695), Äthyljodid, Kaliumhydroxyd und Methylalkohol in der Wärme (Scholl, *A.* **338**, 31). — Ölige Flüssigkeit.

Isopropyl-[α-tert.-butyl-vinyl]-nitramin $C_9H_{18}O_2N_2$ = $(CH_3)_3C \cdot C(:CH_2) \cdot N[CH(CH_3)_2] \cdot NO_2$. Öl von eigentümlichem Geruch (SCH.).

Butyl-[α-tert.-butyl-vinyl]-nitramin $C_{10}H_{20}O_2N_2$ = $(CH_3)_3C \cdot C(:CH_2) \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot NO_2$. Öl von stechendem Geruch (SCH.).

sek.-Butyl-[α-tert.-butyl-vinyl]-nitramin $C_{10}H_{20}O_2N_2$ = $(CH_3)_3C \cdot C(:CH_2) \cdot N[CH(CH_3) \cdot C_2H_5] \cdot NO_2$. Öl (SCH.).

β-[N-Nitro-acetyl-amino]-γ.γ-dimethyl-α-butylen $C_8H_{14}O_3N_2$ = $(CH_3)_3C \cdot C(:CH_2) \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot NO_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Pinakolinnitrimins und Acetylchlorid in absol. Äther beim Erhitzen (SCH., *A.* **338**, 34). — Gelbliches Öl von süßlichem Geruch.

6. 2-Amino-3-methyl-hexen-(5), ε-Amino-δ-methyl-α-hexylen $C_7H_{15}N$ =

$CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$. *B.* Aus 3-Methyl-hexen-(5)-on-(2)-Phenylhydrazon, gelöst in Alkohol, mit Natriumamalgam und Eisessig, wie bei 5-Amino-hexen-(1) (s. S. 223) (JACOBI, MERLING, *A.* **278**, 12). — Piperidinartig riechendes Öl. Kp: 133—136°. D^{15}: 0,793. — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung entsteht salzsaures 5-Chlor-2-amino-3-methyl-hexan. — $2C_7H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$ (über H_2SO_4). Orangefarbene Blätter. F: 157—158° (Zers.). Leicht löslich in Wasser.

7. Amine $C_8H_{17}N$.

1. ***6-Amino-2-methyl-hepten-(2), ζ-Amino-β-methyl-β-heptylen, [α-Methyl-δ-isopropyliden-butyl]-amin*** $C_8H_{17}N$ = $(CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion des Oxims des 2-Methyl-hepten-(2)-ons-(6) mit Natrium in Alkohol (WALLACH, *A.* **309**, 25). — Flüssig. Kp: 166—167°. D^{20}: 0,7975. n_D^{20}: 1,44607. — Beim Sättigen der äther. Lösung der Base mit Chlorwasserstoff entsteht salzsaures 2- oder 3-Chlor-6-amino-2-methyl-heptan (W.; vgl. W., RHOUSSOPOULOS, *C.* **1903** II, 1324; *B.* **38**, 2805). — $C_8H_{17}N + HCl$. Zerfließlich (W.). — Oxalat $2C_8H_{17}N + C_2H_2O_4$. F: 203° (W.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — Chloroplatinat. F: 165° (W.).

N-[α-Methyl-δ-isopropyliden-butyl]-harnstoff $C_9H_{18}ON_2$ = $(CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle. F: 118° (WALLACH, *A.* **309**, 27).

2. ***3-Amino-2-methyl-hepten-(5) (?), ε-Amino-ζ-methyl-β-heptylen (?), [Isopropyl-crotyl-carbin]-amin (?)*** $C_8H_{17}N$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH(CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_3) \cdot NH_2$ (?). *B.* Aus 2-Methyl-hepten-(5)-oxim-(3) (?) (Bd. I, S. 744, Z. 1 v. o.) durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (WALLACH, H. MEYER, MITTELSTENSCHEID, *A.* **319**, 114; vgl. W., *B.* **38**, 2804). — Kp: 156—158° (W., ME., MI.). — Oxalat. F: 153—155° (W., ME., MI.). — Chloroplatinat. F: 146—147° (W., ME., MI.).

N-[Isopropyl-crotyl-carbin]-harnstoff (?) $C_9H_{18}ON_2$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH(CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (?). F: 123° (WALLACH, H. MEYER, MITTELSTENSCHEID, *A.* **319**, 114).

3. Derivate von ***Aminomethylheptenen von unbekannter Struktur.***

Amin $C_{10}H_{21}N$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH:CH \cdot CH_3) \cdot N(CH_3)_2$ oder $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CH:CH_2) \cdot N(CH_3)_2$ oder $(CH_3)_2CH \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot N(CH_3)_2$ oder $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH(CH_3) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Man behandelt das N-α-Dimethyl-α'-isobutyl-trimethylenimin $\begin{matrix}(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH—N \cdot CH_3 \\ CH_2—CH \cdot CH_3\end{matrix}$ mit Methyljodid, schüttelt die wäßr. Lösung des erhaltenen Jodids mit Ag_2O und destilliert die Ammoniumbase mit 50%iger Kalilauge (KOHN, GIACONI, *M.* **28**, 474). — Flüssigkeit von intensivem Amingeruch. Kp: 168—171°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — $2C_{10}H_{21}N + 2HCl + PtCl_4$. Krystallinisch. F: 135—138°.

Chlormethylat $C_{11}H_{24}NCl$ = $C_8H_{15}N(CH_3)_3Cl$. *B.* Man behandelt das Amin $C_{10}H_{21}N$ (s. o.) unter Kühlung mit CH_3I und führt das entstandene Jodmethylat durch AgCl in das Chlormethylat über (K., G., *M.* **28**, 475). — $C_{11}H_{24}N \cdot Cl + AuCl_3$. Hellgelber Niederschlag. F: 75—80°. — $2C_{11}H_{24}N \cdot Cl + PtCl_4$. Blaßrote Kryställchen. Zersetzt sich bei 155—156°.

des-Dimethylkopellidin (in der Literatur „Dimethylkopellidin" genannt) $C_{10}H_{21}N$ = $CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ oder $CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ oder $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(:CH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Bei der Destillation von N.N-Dimethyl-kopellidiniumhydroxyd $\begin{matrix}C_2H_5 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3 \\ CH_2 —— N(CH_3)_2 \cdot OH\end{matrix}$ (Syst. No. 3044) (DÜRKOPF, *A.* **247**, 94). — Flüssig. Kp: 171—173°. D_4^{25}: 0,7816. Wenig löslich in Wasser. Riecht nach Trimethylamin. — $2C_{10}H_{21}N + 2HCl + PtCl_4$ (bei 90°). Orangegelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

4. ***5-Amino-2.5-dimethyl-hexen-(2), ε-Amino-β.ε-dimethyl-β-hexylen*** $C_8H_{17}N = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot NH_2$. *B.* Man destilliert α.α.α'.α'-Tetramethyl-pyrrolidin-β-carbonsäure bei 240—250°, löst das im Destillat befindliche carbamidsaure Salz in wenig Wasser und zerlegt es durch Eintragen von Kaliumhydroxyd (PAULY, HÜLTENSCHMIDT, *B.* **36**, 3365). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{760}: 150° (korr.). In jedem Verhältnis mischbar mit organischen Solvenzien, löslich in Wasser unter Erwärmung. — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht Aceton. Mit salpetriger Säure bildet sich unter Entwicklung von Stickstoff teilweise polymerisiertes Diisocrotyl. Vereinigt sich mit trocknem Chlorwasserstoff zu salzsaurem 4- oder 5-Chlor-2-amino-2.5-dimethyl-hexan. Lagert Brom in saurer Lösung an unter Bildung von 4.5-Dibrom-2-amino-2.5-dimethyl-hexan. — $2C_8H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote prismatische Krystalle. F: 172°.

5-Methylamino-2.5-dimethyl-hexen-(2) $C_9H_{19}N = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von N-α.α.α'.α'-Pentamethyl-pyrrolidin-β-carbonsäure auf 250° bis 280°, neben N-α'.α'-Trimethyl-β-isopropyliden-α-pyrrolidon; man löst das Destillat in Wasser und scheidet die Amine durch Kaliumhydroxyd ab (PAULY, HÜLTENSCHMIDT, *B.* **36**, 3369). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 167—168°. — Nimmt Brom unter Bildung eines Perbromids auf, das beim Erwärmen in das in Wasser schwer lösliche Dibromid übergeht. Mit salpetriger Säure entsteht ein gelbes öliges Nitrosamin. — Die Salze sind meist leicht löslich, das Carbamat auch in Äther. — $2C_9H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe salmiakähnliche Krystalle. F: 160°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

5. Derivate von ***Aminen*** $C_8H_{17}N$ ***von unbekannter Konstitution.***

Über Amine $C_{10}H_{21}N = C_8H_{15}N(CH_3)_2$, welche sich von Aminen $C_8H_{17}N$ von ungewisser Konstitution ableiten, vgl. bei 2.3.3- oder 2.2.6-Trimethyl-piperidin, Syst. No. 3044.

8. Amine $C_9H_{19}N$.

1. ***4¹-Amino-4-äthyl-hepten-(1)*** $C_9H_{19}N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CH(CH_3)\cdot NH_2$.

6-Chlor-4¹-amino-4-äthyl-hepten-(1) $C_9H_{18}NCl = CH_3\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CH(CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Einleiten von HCl in 4¹-Amino-4-äthyl-heptadien-(1.6) (JACOBI, MERLING, *A.* **278**, 16). — Durchdringend riechendes Öl. — Geht in der Kälte allmählich, rasch in der Wärme in salzsaures 2.5-Dimethyl-3-allyl-pyrrolidin über. — $2C_9H_{18}NCl + 2HCl + PtCl_4$. Blaßgelber Niederschlag. F: 158—159° (Zers.).

2. ***6-Amino-2-methyl-3-methylen-heptan, ε-Amino-β-isopropyl-α-hexylen*** $C_9H_{19}N = (CH_3)_2CH\cdot C(:CH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Bei Reduktion von Thujaketonoxim (Bd. I, S. 745) in alkoh. Lösung (WALLACH, *A.* **309**, 23). — Kp_{26}: 78—79°.

Harnstoff aus 6-Amino-2-methyl-3-methylen-heptan $C_{10}H_{20}ON_2 = (CH_3)_2CH\cdot C(:CH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 104—105° (WALLACH, *A.* **309**, 23).

9. 8-Amino-2.6-dimethyl-octen-(2), ϑ-Amino-β.ζ-dimethyl-β-octylen $C_{10}H_{21}N = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$.

a) ***Rhodinamin*** $C_{10}H_{21}N = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Man setzt eine Lösung von Geraniumsäurenitril (Bd. II, S. 492) in der 5-fachen Menge absol. Alkohol tropfenweise zu 8 At.-Gew. Natrium (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **29**, 1047). — Flüssigkeit von teils fischartigem, teils schwach rosenähnlichem Geruch. Kp_{15}: 105°. D_4^0: 0,839. — Geht, wenn die äther. Lösung über KOH getrocknet wird, unter Wasseraufnahme in die Verbindung $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ über. — Die Salze sind in Wasser sehr leicht löslich.

Oxalsäure-bis-rhodinamid $C_{22}H_{40}O_2N_2 = [(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO-]_2$. *B.* Aus Rhodinamin und Oxalsäurediäthylester (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **29**, 1048). — Krystalle (aus Petroläther). F: 96°.

b) ***Menthonylamin*** $C_{10}H_{21}N = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ (?). Zur Konstitution vgl. WALLACH, *A.* **296**, 129. — *B.* Neben wenig Oxydihydromenthonylamin $C_{10}H_{23}ON$ bei allmählichem Eintragen von 30 g Natrium in ein Gemisch aus 50 g Menthonitril (Bd. II, S. 456) und 250 g absol. Alkohol. Man destilliert im Dampfstrome, gibt zum Destillat 35 g krystallisierte Oxalsäure und dampft ein; es krystallisiert zunächst saures oxalsaures Menthonylamin (W., *A.* **278**, 312). — Flüssig. Kp: 207—208°. D^{20}: 0,8075. n_D: 1,45. — $C_{10}H_{21}N + HCl$. Krystalle. — Saures Oxalat $C_{10}H_{21}N + C_2H_2O_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Schwer lösliche Blättchen. — $2C_{10}H_{21}N + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Schwer löslich in Wasser.

Oxalsäure-bis-menthonylamid, N.N'-Dimenthonyl-oxamid $C_{22}H_{40}O_2N_2$ = [(CH$_3$)$_2$C: CH·CH$_2$·CH$_2$·CH(CH$_3$)·CH$_2$·CH$_2$·NH·CO—]$_2$. (?) *B.* Aus Menthonylamin und Oxalsäurediäthylester (WALLACH, *A.* **278**, 314). — F: 82—83°. Ungemein löslich in Alkohol.

10. 11-Amino-undecen-(1), λ-Amino-α-undecylen, Undecenylamin $C_{11}H_{23}N$ = CH$_2$:CH·[CH$_2$]$_8$·CH$_2$·NH$_2$ *B.* Durch Reduktion des ι.κ-Undecylensäurenitrils in alkoh. Lösung mit Natrium (KRAFFT, TRITSCHLER, *B.* **33**, 3581). — Flüssig. Kp: 238—240°. Kp$_{16}$: 123°.

N.N'-Diundecenyl-thioharnstoff $C_{23}H_{44}N_2S$ = (CH$_2$:CH·[CH$_2$]$_8$·CH$_2$·NH)$_2$CS. *B.* Aus Undecenylamin und CS$_2$ (K., T., *B.* **33**, 3582). — Blättchen. F: 50,5°.

11. 1-Amino-octadecen-(9), α-Amino-ι-octadecylen, Octadecenylamin, Elaidinamin $C_{18}H_{37}N$ = CH$_3$·[CH$_2$]$_7$·CH:CH·[CH$_2$]$_7$·CH$_2$·NH$_2$. *B.* Durch Reduktion von Elaidinsäurenitril mit Natrium in Alkohol (KRAFFT, TRITSCHLER, *B.* **33**, 3583). — F: 25°. Kp: 338—340°. Zieht an der Luft CO$_2$ an. — $C_{18}H_{37}N$ + HCl. Schuppen. F: 185° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol. — 2$C_{18}H_{37}N$ + 2HCl + PtCl$_4$. Schuppen (aus Alkohol).

N.N'-Dioctadecenyl-thioharnstoff, N.N'-Dielaidin-thioharnstoff $C_{37}H_{72}N_2S$ = (CH$_3$·[CH$_2$]$_7$·CH:CH·[CH$_2$]$_7$·CH$_2$·NH)$_2$CS. *B.* Aus Elaidinamin und CS$_2$ in Alkohol (K., T., *B.* **33**, 3584). — Blättchen. F: 73°.

12. 22-Amino-dokosen-(9), Dokosenylamin, Brassidinamin $C_{22}H_{45}N$ = CH$_3$·[CH$_2$]$_7$·CH:CH·[CH$_2$]$_{11}$·CH$_2$·NH$_2$. *B.* Aus Brassidinsäurenitril durch Reduktion mit Natrium in Alkohol (KRAFFT, TRITSCHLER, *B.* **33**, 3585). — F: 45—46°. Kp$_{11}$: 250°. Schwer löslich in Äther. — $C_{22}H_{45}N$ + HCl. Blättchen. F: 130°. — 2$C_{22}H_{45}N$ + 2HCl + PtCl$_4$. Krystalle (aus Alkohol).

3. Monoamine $C_nH_{2n-1}N$.

1. Amino-äthin, Amino-acetylen, Acetylenylamin C_2H_3N = CH:C·NH$_2$.

Trimethylacetylenylammoniumhydroxyd $C_5H_{11}ON$ = CH:C·N(CH$_3$)$_3$·OH. *B.* Das Bromid entsteht aus Trimethyl-[β-brom-vinyl]-ammoniumbromid CHBr:CH·N(CH$_3$)$_3$Br und alkoholischem Kali (BODE, *A.* **267**, 286). — Physiologische Wirkung: H. MEYER, *Ar.* **242**, 706. — Salze. $C_5H_{10}N$·Cl + AuCl$_3$. Goldgelbe Nadeln. F: 245°. Schwer löslich in kaltem Wasser (B.). — 2$C_5H_{10}N$·Cl + PtCl$_4$ (bei 100°). Orangefarbene Krystalle. F: 218°. Leicht löslich in Wasser (B.).

2. 3-Amino-propin, γ-Amino-allylen, Propargylamin C_3H_5N = CH:C·CH$_2$·NH$_2$. *B.* Bei $^5/_4$-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. β.γ-Dibrom-propylamin mit 4 Mol.-Gew. alkoh. Natriumäthylat auf 100° im geschlossenen Rohr (PAAL, HERMANN, *B.* **22**, 3080). — Fällt ammoniakalische Silberlösung. Wird von Mineralsäuren zersetzt. — C_3H_5N + HCl. Blätter (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Unbeständig. — C_3H_5N + HBr. Blätter. F: 171°. Unbeständig. — C_3H_5N + HI. *B.* Wurde einmal aus Propargylamin und Äthyljodid in Alkohol erhalten (PAAL, HEUPEL, *B.* **24**, 3040). Blätter. F: 205°. — Saures Oxalat C_3H_5N + $C_2H_2O_4$. Nadeln. Tafeln (aus Wasser). F: 143°. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — Pikrat s. Syst. No. 523.

Über Verbindungen, welche vielleicht als Ammoniumderivate des Propargylamins CH:C·CH$_2$·NR$_3$·OH aufzufassen sind, vgl. S. 150, 151.

Methylpropargylamin C_4H_7N = CH:C·CH$_2$·NH·CH$_3$. *B.* Das jodwasserstoffsaure Salz entsteht aus Propargylamin mit CH$_3$I und Alkohol (PAAL, HERMANN, *B.* **22**, 3038). — Flüssig. — C_4H_7N + HI. Nadeln. F: 83°. — Saures Oxalat C_4H_7N + $C_2H_2O_4$. Nadeln (aus Alkohol). F: 141°. Schwer löslich in Alkohol.

Isobutylpropargylamin $C_7H_{13}N$ = CH:C·CH$_2$·NH·CH$_2$·CH(CH$_3$)$_2$. *B.* Man trägt unter Kühlung 50 g [β.γ-Dibrom-propyl]-isobutyl-ammoniumbromid in eine Lösung von 13 g Natrium in 150 g absol. Alkohol und erhitzt dann $1^1/_4$ Stunde lang auf 100° (PAAL, HEUPEL, *B.* **24**, 3045). — Flüssig. Kp: 134—136°. Mischbar mit Wasser. — $C_7H_{13}N$ + HCl. Blätter. F: 148°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Saures Oxalat $C_7H_{13}N$ + $C_2H_2O_4$. Nadeln oder Blättchen. F: 210°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Wasser. — 2$C_7H_{13}N$ + 2HCl + PtCl$_4$. Rote Krystallkörner. F: 172°.

Isoamylpropargylamin $C_8H_{15}N = CH:C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_5H_{11}$. *B.* Beim Erhitzen von [β.γ-Dibrom-propyl]-isoamyl-ammoniumbromid mit etwas mehr als 3 Mol.-Gew. alkoh. Natriumäthylat im Druckrohr (PAAL, HERMANN, *B.* **22**, 3077, 3084). — Flüssig. — $C_8H_{15}N + HBr$. Perlmutterglänzende Blätter. F: 186°. — Saures Oxalat $C_8H_{15}N + C_2H_2O_4 + H_2O$. Nadeln. F: 204°.

N-Propargyl-dithiocarbamidsäure $C_4H_5NS_2 = CH:C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot SH$. *B.* Beim Kochen einer alkoh. Lösung von Propargylamin mit Schwefelkohlenstoff (PAAL, HEUPEL, *B.* **24**, 3041). — Nadeln (aus verd. Alkohol); Blättchen (aus Benzol + Ligroin). F: 115°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroin.

Propargylisothiocyanat, Propargylsenföl $C_4H_3NS = CH:C \cdot CH_2 \cdot N:CS$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. III, S. 178.

3. Derivat eines **Aminopentadiens** C_5H_9N **von unsicherer Struktur.**

1-Dimethylamino-pentadien-(1.4) (?), Dimethylpiperidein $C_7H_{13}N = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot N(CH_3)_2$ (?). *B.* Durch Destillation der wäßr. Lösung des N.N-Dimethyl-α-methylen-pyrrolidiniumhydroxyds (WILLSTÄTTER, *B.* **33**, 374; vgl.: LADENBURG, *A.* **247**, 59; MERLING, *B.* **17**, 2142). — Flüssig. Kp: 137—140° (L.), 137—142° (M.). Fast unlöslich in Wasser (M.; W.).

Jodmethylat $C_8H_{16}NI = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot N(CH_3)_3I$ (?). *B.* Dimethylpiperidein verbindet sich explosionsartig mit Methyljodid (LADENBURG, *A.* **247**, 60; MERLING, *B.* **17**, 2142). — Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (M.). — Zerfällt bei der Destillation über Natronkalk in Trimethylamin, Pirylen C_5H_6 (Bd. I, S. 263) und HI (L.).

4. 4[1]-Amino-4-methyl-heptadien-(1.6), [β.β-Diallyl-äthyl]-amin $C_8H_{15}N = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CH:CH_2) \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Eintragen von 1,1 Mol.-Gew. Natrium in die siedende Lösung von 10 g Diallylacetonitril in Alkohol (OBERREIT, *B.* **29**, 2006). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 167°. — Das Nitrit zerfällt gegen 80° in β.β-Diallyl-äthylalkohol und Stickstoff. — $2C_8H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelber Niederschlag.

5. 4[1]-Amino-4-äthyl-heptadien-(1.6) $C_9H_{17}N = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CH:CH_2) \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von asymm. Diallylaceton-Phenylhydrazon, gelöst in Alkohol, mit Natriumamalgam und Essigsäure (JACOBI, MERLING, *A.* **278**, 15). — Piperidinartig riechendes Öl. Kp: 174—176°. D^{15}: 0,826. — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff entsteht salzsaures 6-Chlor-4[1]-amino-4-äthyl-hepten-(1). — $2C_9H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$ (über H_2SO_4). Orange Nadeln. F: 159—160° (Zers.).

6. 1-Amino-hexadecin-(1), Amino-n-tetradecyl-acetylen $C_{16}H_{31}N = CH_3 \cdot [CH_2]_{13} \cdot C:C \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindung (Bd. I, S. 262) (KRAFFT, HEIZMANN, *B.* **33**, 3587). — F: 41—42°. Kp_{15}: ca. 195°. — $2C_{16}H_{31}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Flocken.

B. Diamine.

(Zweiwertige Amine.)

1. Diamine $C_nH_{2n+4}N_2$.

Schmelzpunkts-Regelmäßigkeiten: KAUFLER, *Ch. Z.* **25**, 133; BIACH, *Ph. Ch.* **50**, 45. Siedepunkts-Regelmäßigkeiten: HENRY, *C.* **1901 I**, 367; *R.* **20**, 1.

Systematische Untersuchungen über die Einw. von Nitrosylchlorid, sowie von Königswasser: SSOLONINA, Ж. **30**, 606, 822; *C.* **1899 I**, 25, 254.

Zur physiologischen Wirkung vgl.: POHL, *A. Pth.* **41**, 97; CZAPEK, *B. Ph. P.* **2**, 565.

Über Abscheidung und Nachweis vgl.: v. UDRÁNSZKY, BAUMANN, *B.* **21**, 2745; LOEWY, NEUBERG, *H.* **43**, 355; s. auch BOLLAND, *M.* **29**, 977. Bestimmung und Unterscheidung von Monoaminen durch thermochemische Messungen und Titration mit zwei Indicatoren: BERTHELOT, *C. r.* **129**, 694.

1. Diaminomethan, Methylendiamin $CH_6N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot NH_2$. Wurde nur in wäßr. Lösung durch Einw. von konz. Kalilauge auf Methylen-bis-trichloracetamid (Bd. II, S. 211) bei 0° erhalten und als Dibenzoylverbindung $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 916) nachgewiesen (vgl. EINHORN, MAUERMAYER, *A.* **343**, 307).

N-Alkyl-Derivate des Methylendiamins sind bei den einzelnen Aminen als Formaldehydderivate eingeordnet, z. B. N.N.N'.N'-Tetramethyl-methylendiamin $(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ bei Derivaten des Methylamins, S. 54.

N-Acyl-Derivate des Methylendiamins sind bei den einzelnen Säureamiden als Formaldehyd-Derivate eingeordnet, z. B. Diacetyl-methylendiamin $CH_2(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$ bei Derivaten des Acetamids, Bd. II, S. 179; desgleichen siehe **Methylen-diurethan** $CH_2(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ Bd. III, S. 24, usw.

2. 1.2-Diamino-äthan, α.β-Diamino-äthan, Äthylendiamin $C_2H_8N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Äthylenchlorid oder Äthylenbromid mit alkoh. Ammoniak in geschlossenem Rohr auf 100° (CLOËZ, *J.* **1853**, 468; A. W. HOFMANN, *Proc. Royal Soc. London* **9**, 153; **10**, 224; *C. r.* **46**, 256; **49**, 781; *J.* **1858**, 343; **1859**, 384; *B.* **23**, 3711) oder bei längerem Stehenlassen von Äthylenbromid mit alkoh. Ammoniak bei gewöhnlicher Temp. (A. W. H., *J.* **1859**, 385; GALEWSKY, *B.* **23**, 1066). Beim Verseifen des durch Erhitzen von Äthylenbromid mit Phthalimidkalium neben [β-Brom-äthyl]-phthalimid (Syst. No. 3210) entstehenden Äthylendiphthalimids (Syst. No. 3218) mit rauchender Salzsäure bei 200° (GABRIEL, *B.* **20**, 2226). Aus Chloräthylen und alkoh. Ammoniak beim Erhitzen auf 150° (ENGEL, *Bl.* [2] **48**, 96). — Bei der Einw. von Zinnchlorür in Salzsäure auf 1.2-Bistriazo-äthan (Bd. I, S. 103) in Alkohol (FORSTER, FIERZ, *Soc.* **93**, 1072). Beim Behandeln von Dicyan (Bd. II, S. 549) mit Zinn und Salzsäure (FAIRLEY, *Soc.* **17**, 363; *A. Spl.* **3**, 372; *J.* **1864**, 412; vgl. dagegen ZETTEL, *M.* **14**, 230). — Aus Glycinkupfer durch Elektrolyse in wäßr. Lösung (LILIENFELD, D. R. P. 147943; *C.* **1904** I, 133). Beim trocknen Erhitzen von α.β-Diamino-propionsäure (NEUBERG, NEIMANN, *H.* **45**, 120). Durch Erhitzen von Succinazid (Bd. II, S. 617—618) mit Alkohol und Spaltung des gebildeten Äthylen-diurethans mit konz. Salzsäure bei 120° (CURTIUS, *J. pr.* [2] **52**, 222).

Darst. Man erhitzt in geschlossenen Röhren 42 g Äthylenchlorid mit 510 ccm wäßr. 33%igem Ammoniak 5 Stdn. lang auf 115—120°, dampft dann den Röhreninhalt bis zur beginnenden Krystallisation ein und fällt mit dem 3-fachen Vol. absol. Alkohols; das ausgeschiedene Salz wird mit Alkohol gewaschen und durch Destillation mit gepulvertem Ätznatron zerlegt (KRAUT, RHOUSSOPOULOS, F. MEYER, *A.* **212**, 254; vgl. A. W. HOFMANN, *B.* **4**, 666; SEELIG, *B.* **23**, 2972).

Äthylendiamin riecht schwach ammoniakalisch und schmeckt ätzend (CLOËZ, *J.* **1853**, 468). Wasserfreies Äthylendiamin, durch Entwässern des Hydrats (s. u.) gewonnen, erstarrt im Kältegemisch, schmilzt bei +8,5° und siedet bei 116,5° (KRAUT, RHOUSSOPOULOS, MEYER, *A.* **212**, 255). D^{15}: 0,902 (KR., RH., ME.); $D_4^{26,1}$: 0,8919 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 214). $n_\alpha^{26,1}$: 1,45113; $n_D^{26,1}$: 1,45400; $n_\gamma^{26,1}$: 1,46624 (BRÜHL). — Äthylendiamin wird bei der Abscheidung aus wäßr. Lösung als Hydrat $C_2H_8N_2 + H_2O$ erhalten (A. W. HOFMANN, *J.* **1858**, 343), welches im Kältegemisch zur Krystallmasse erstarrt, bei +10° schmilzt und bei 118° siedet (KR., RH., ME.). Es zeigt das spez. Gew. D^{15}: 0,970 (KR., RH., ME.), $D_4^{20,5}$: 0,9634 (BRÜHL), das Brechungsvermögen: $n_\alpha^{20,5}$: 1,44732; $n_D^{20,5}$: 1,44997; $n_\gamma^{20,5}$: 1,46148 (BRÜHL). Das Hydrat ist in Dampfform zu Äthylendiamin und Wasser dissoziiert (vgl. CLOËZ, *J.* **1858**, 345; A. W. H., *J.* **1859**, 386). Es verliert das Wasser nicht beim Destillieren über Bariumoxyd (A. W. H., *J.* **1858**, 343), wohl aber beim Destillieren über Natrium (A. W. H., *Proc. Royal Soc. London* **10**, 229; vgl. auch MICHAELIS, GRÄNTZ, *B.* **30**, 1009) und beim wiederholten mehrstündigen Erhitzen mit frisch geschmolzenem Natron in geschlossenem Rohr auf 100° (KR., RH., ME.). — Äthylendiamin ist in Wasser leicht löslich. Wird der wäßr. Lösung durch Äther nicht entzogen (KR., RH., F. M.). Wird aus seiner wäßr. 50%igen Lösung durch Ätzkali abgeschieden (KNORR, *B.* **30**, 912 Anm.). Wärmetönung beim Lösen in Wasser, Hydratationswärme: BERTHELOT, *C. r.* **129**, 322. Löslich in etwa 300 Tln. Äther (KNORR). Sehr leicht flüchtig mit Ätherdämpfen (KNORR). Mischt sich nicht mit Benzol (KR., RH., ME.). Äthylendiamin löst die gebräuchlichen Antiseptica (Phenol usw.) und verhindert ihre Eiweiß koagulierende Wirkung (Chem. Fabr. Schering, D. R. P. 74634; *B.* **27** Ref., 811; vgl. dazu auch Chem. Fabr. Schering, D. R. P. 120689; 125095; *C.* **1901** I, 1303; II, 1103). — Molekulare Verbrennungswärme des Hydrats bei konstantem Vol.: 452,4 Cal., bei konstantem Druck: 453 Cal. (BERTH., *C. r.* **129**, 323). — Dielektr.-Konst.: MATHEWS, *C.* **1906** I, 224. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **9**, 102. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $8,5 \times 10^{-5}$ (BREDIG, *Ph. Ch.* **13**, 308; vgl. OSTWALD, *J. pr.* [2] **33**, 368. Bestimmung der Hydrolyse des

Hydrochlorids: VELEY, *Soc.* **93**, 661. Neutralisationswärme: BERTH., *C. r.* **129**, 323. Bindung von CO_2: Chem. Fabr. Schering, D. R. P. 123138; *C.* **1901 II**, 519.

Einw. der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 781. Bei der Oxydation von Äthylendiamin mit Sulfomonopersäure entsteht Glyoxim und wahrscheinlich eine Hydroxamsäure (BAMBERGER, SELIGMANN, *B.* **36**, 3831). Salzsaures Äthylendiamin zerfällt bei der trocknen Destillation in salzsaures Diäthylendiamin (Piperazin) $\begin{matrix} CH_2\cdot NH\cdot CH_2 \\ \cdot \qquad\qquad \cdot \\ CH_2\cdot NH\cdot CH_2 \end{matrix}$ (Syst. No. 3460) und Chlorammonium (LADENBURG, ABEL, *B.* **21**, 758; vgl. MAJERT, SCHMIDT, *B.* **23**, 3718; A. W. HOFMANN, *B.* **23**, 3723; LADENBURG, *B.* **23**, 3740). Äthylendiamin gibt in essigsaurer Lösung mit überschüssiger Chlorkalklösung N.N.N'.N'-Tetrachlor-äthylendiamin (S. 256); analog entsteht mit unterbromiger Säure N.N.N'.N'-Tetrabrom-äthylendiamin (CHATTAWAY, *Soc.* **87**, 381). Beim Einleiten von SO_2 in die äther. Suspension von wasserfreiem Äthylendiamin entsteht Äthylendiamin-N.N'-disulfinsäure (S. 256) (MICHAELIS, GRÄNTZ, *B.* **30**, 1011). Wasserfreies Äthylendiamin gibt, in Äther mit Thionylchlorid unter Kühlung versetzt, N.N'-Dithionyl-äthylendiamin (S. 256) (MI., GR.). Salpetrige Säure zersetzt Äthylendiamin unter Bildung von Äthylenoxyd und Oxalsäure (A. W. H., *J.* **1859**, 386). Durch Einw. von Nitrosylchlorid auf Äthylendiamin in m-Xylol-Lösung unter starker Kühlung wird Äthylenchlorid gebildet (SSOLONINA, Ж. **30**, 606; *C.* **1899 I**, 25). — Mit Methyljodid entsteht N.N.N.N'.N'.N'-Hexamethyl-äthylen-bis-ammoniumjodid (A. W. H., *J.* **1859**, 387; vgl. auch SCHNEIDER, *B.* **28**, 3073). Durch abwechselnde Behandlung mit Äthyljodid und Ag_2O bilden sich nacheinander die Bis-hydrojodide des N.N'-Diäthyl-äthylendiamins und des N.N.N'.N'-Tetraäthyl-äthylendiamins und das N.N.N.N'.N'.N'-Hexaäthyl-äthylen-bis-ammoniumjodid (A. W. H., *J.* **1859**, 386). Äthylendiamin liefert mit o-Brom-nitrobenzol bei 120—130° N.N'-Bis-[o-nitro-phenyl]-äthylendiamin (JEDLICKA, *J. pr.* [2] **48**, 196); reagiert analog mit p-Brom-nitrobenzol bei 130°, mit 4-Brom-1.3-dinitro-benzol und mit Pikrylchlorid in Alkohol (J.). Gibt mit o-Nitro-anisol bei 180° N.N'-Bis-[o-nitro-phenyl]-äthylendiamin; analog wirken p-Nitro-anisol bei 160—170°, 2.4-Dinitro-anisol und Pikrinsäuremethyläther in Alkohol ein (J.); von den entsprechenden freien Nitrophenolen konnte nur p-Nitro-phenol in geringem Maße zur Umsetzung gebracht werden, die zu N.N'-Bis-[p-nitro-phenyl]-äthylendiamin führte (J.). Äthylendiamin liefert mit Formaldehyd in wäßr. Lösung bei gewöhnlicher Temp. eine Verbindung $C_8H_{16}N_4$ (S. 250) (BISCHOFF, *B.* **31**, 3254); bei 130—160° wirkt Formaldehyd methylierend unter Bildung von N.N.N'.N'-Tetramethyl-äthylendiamin (ESCHWEILER, D. R. P. 80520; *Frdl.* **4**, 30; *B.* **38**, 881). Mit Acetaldehyd in äther. Lösung entsteht die Verbindung $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N:CH\cdot CH_3$ (S. 252) (KOLDA, *M.* **19**, 617). Mit Isobutyraldehyd wird die Verbindung $(CH_3)_2CH\cdot CH:N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N:CH\cdot CH(CH_3)_2$ (S. 252) gebildet (Ko.). Analog wie Isobutyraldehyd reagieren Isovaleraldehyd (Ko.), Benzaldehyd, Cuminol, Zimtaldehyd, Salicylaldehyd, Anisaldehyd (MASON, *B.* **20**, 270). Mit Methylphenylketon entsteht die Verbindung $C_6H_5\cdot C(CH_3):N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N:C(CH_3)\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 639) (MAS., *B.* **20**, 273). Glyoxal reagiert in alkoh. Lösung unter Bildung der Verbindung $\begin{matrix} CH:N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH \\ \cdot \\ CH:N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CHO$ (?) (S. 252) (Ko.). Mit Acetylaceton wird die Verbindung $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ (S. 252) gebildet (A. COMBES, C. COMBES, *C. r.* **108**, 1252; *Bl.* [3] **7**, 788). Mit Benzil entsteht Diphenyldihydropyrazin $\begin{matrix} CH_2\cdot N:C\cdot C_6H_5 \\ \cdot \qquad\quad \cdot \\ CH_2\cdot N:C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (Syst. No. 3488) (MAS., *B.* **20**, 268); analog reagiert Phenanthrenchinon (MAS., *B.* **19**, 112). Beim Destillieren von salzsaurem Äthylendiamin mit Natriumacetat bildet sich Äthenyläthylendiamin $\begin{matrix} CH_2\cdot N= \\ \cdot \\ CH_2\cdot NH \end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_3$ (Syst. No. 3461) (LADENBURG, *B.* **27**, 2952; Höchster Farbw., D. R. P. 78020; *B.* **28** Ref., 199). Durch Erhitzen von Äthylendiamin mit Essigsäureanhydrid entsteht N.N'-Diacetyl-äthylendiamin (A. W. HOFMANN, *B.* **21**, 2332). Einw. von CO_2: Chem. Fabr. Schering, D. R. P. 123138; *C.* **1901 II**, 519. Beim längeren Erhitzen von Äthylendiamin mit Kohlensäurediäthylester auf 180° entsteht Äthylenharnstoff $\begin{matrix} CH_2\cdot NH \\ \cdot \\ CH_2\cdot NH \end{matrix}\!\!>\!CO$ (Syst. No. 3557) (E. FISCHER, KOCH, *A.* **232**, 227); bei nicht genügend hohem oder nicht genügend langem Erhitzen bildet sich daneben N.N'-Dicarbäthoxy-äthylendiamin (S. 254) (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* **7**, 260). Salzsaures Äthylendiamin gibt mit Silbercyanat N.N'-Dicarbaminyl-äthylendiamin $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (S. 254) (VOLHARD, *A.* **119**, 349). Äthylendiamin bildet mit Jodcyan in alkoh. Lösung im geschlossenen Rohr bei 100° Äthylenguanidin $\begin{matrix} CH_2\cdot NH \\ \cdot \\ CH_2\cdot NH \end{matrix}\!\!>\!C:NH$ (Syst. No. 3557) (SCHENCK, *Ar.* **247**, 497).

Beim Zusammenschmelzen von salzsaurem Äthylendiamin mit Dicyandiamid entsteht Äthylenbiguanid $\begin{matrix} CH_2\cdot NH\cdot C(:NH) \\ | \\ CH_2\cdot NH\cdot C(:NH) \end{matrix} > NH$ (Syst. No. 3888) (Dittler, *M.* **29**, 647). Äthylendiamin liefert in Chloroformlösung mit Thiophosgen die Verbindung $C_6H_{10}N_4S$ (S. 250) (Jaffé, Kühn, *B.* **27**, 1664). Mit Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Alkohol entsteht N-[β-Amino-äthyl]-dithiocarbamidsäure (S. 254) (A. W. Hofmann, *B.* **5**, 241). Acetessigsäureäthylester wirkt ein unter Bildung des Äthylen-bis-[β-amino-crotonsäure-äthylesters] (S. 255) (Mas., *B.* **20**, 273). Äthylendiamin läßt sich mit Phthalonsäure zu der Verbindung $\begin{matrix} CH_2\cdot N{=\!=}C\cdot C_6H_4\cdot CO_2H \\ | \qquad\qquad | \\ CH_2\cdot NH - CO \end{matrix}$ (Syst. No. 3696) kondensieren (Manuelli, Maselli, *G.* **35** II, 574). Vereinigt sich mit Äthylenoxyd in wäßr. Lösung zu [β-Oxy-äthyl]-äthylendiamin $H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ (S. 286) und Tetrakis-[β-oxy-äthyl]-äthylendiamin $(HO\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot OH)_2$ (S. 286) (Knorr, Brownsdon, *B.* **35**, 4470).

Physiologische Wirkung: Pohl, *A. Pth.* **41**, 97; Czapek, *B. Ph. P.* **2**, 565.

Über Abscheidung und Nachweis von Äthylendiamin vgl. S. 229. Mikrochemische Reaktionen: Bolland, *M.* **29**, 977.

Salze des Äthylendiamins mit anorganischen Säuren.

$C_2H_8N_2 + 2\,HCl$. Monoklin prismatisch (vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 52). In Alkohol unlöslich (A. W. Hofmann, *J.* **1858**, 343; *B.* **4**, 667). — $C_2H_8N_2 + 2\,HBr$. Schuppen (Mason, *Soc.* **55**, 12). — $C_2H_8N_2 + 2\,HI + I_4$. Graue Krystalle. F: 218° (Linarix, *C.* **1909** II, 1729). — $C_2H_8N_2 + H_2CrO_4$. Citronengelbe viereckige Tafeln. Bräunt sich am Lichte. 100 Tle. Wasser lösen bei 0° 0,25 Tle. Gibt mit H_2O_2 $C_2H_8N_2 + CrO_4 + 2H_2O$ (s. u.) (K. A. Hofmann, *B.* **39**, 3182). — $C_2H_8N_2 + CrO_4 + 2\,H_2O$. *B.* Man löst 2 g Chromsäure in 150 ccm Wasser, fügt 2,2 ccm Äthylendiaminhydrat hinzu, filtriert nach 10 Minuten und versetzt das Filtrat unter Eiskühlung mit 2 ccm 30%igem Wasserstoffsuperoxyd (K. A. Hofmann, *B.* **39**, 3182). Graugrünes Krystallpulver, das aus lanzettähnlichen Rhomben besteht. Zeigt Pleochroismus von gelbgrün nach blaßviolett. Gibt das Wasser nur unter Zersetzung ab. Im Dunkeln beständig. Verpufft beim Erhitzen. Verd. Schwefelsäure gibt unter Sauerstoffentwicklung eine blaßviolettrote Lösung. — $C_2H_8N_2 + H_2W_2O_7$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser (Ekeley, *Am. Soc.* **31**, 666). — Carbonat $C_2H_8N_2 + CO_2$ s. N-[β-Amino-äthyl]-carbamidsäure $H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2H$ S. 253.

Salze des Äthylendiamins mit organischen Säuren.

Succinat $C_2H_8N_2 + C_4H_6O_4$. Prismen. F: 181—182° (Zers.) (Mason, *Soc.* **55**, 10), 195° (Zers.) (Anderlini, *G.* **24** I, 398). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (M.). — Fumarat $C_2H_8N_2 + C_4H_4O_4$. Krystallpulver. F: 210° (Zers.). Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (A.). — Maleat $C_2H_8N_2 + C_4H_4O_4$. Krystalle (aus Alkohol) (A.). — Rhodanid $C_2H_8N_2 + 2\,HSCN$. Monoklin prismatisch (vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 52). F: 145°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Äther. Zerfällt beim Schmelzen in Äthylenthioharnstoff $\begin{matrix} CH_2\cdot NH \\ | \\ CH_2\cdot NH \end{matrix} > CS$ (Syst. No. 3557) und Rhodanammonium (A. W. Hofmann, *B.* **5**, 245). — l-Malat $C_2H_8N_2 + C_4H_6O_5$. Krystalle. F: 198° (Zers.). Unlöslich in kaltem Alkohol und in Äther (A., *G.* **24** I, 399). — d-Tartrat $C_2H_8N_2 + C_4H_6O_6$. Lamellen. Leicht löslich in Wasser. Die wäßr. Lösung ist rechtsdrehend (Colson, *Bl.* [3] 7, 808). — Di-d-tartrat $C_2H_8N_2 + 2\,C_4H_6O_6$. Krystalle. Löst sich bei 15° in 30 Tln. Wasser. Die wäßr. Lösung ist rechtsdrehend (Co.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

Verbindungen des Äthylendiamins (bezw. seiner Salze) mit Metallsalzen usw.

Vorbemerkung. Die Verbindungen sind auf Grund der Elementenliste (Bd. I, S. 33) angeordnet. Verbindungen mit mehreren basischen Bestandteilen findet man bei demjenigen Element, das in jener Liste die späteste Stelle einnimmt; sofern hiervon aus bestimmten Gründen abgewichen ist, findet sich an dieser systematisch spätesten Stelle ein Hinweis. Zur Erleichterung der Übersicht ist an mehreren Stellen die Zugehörigkeit von Komplexsalzen bezw. Doppelsalzen zu einem und demselben Typus dadurch hervorgehoben, daß an den Beginn der Reihe das Zeichen ●, an den Schluß das Zeichen ● ● gesetzt ist.

In den folgenden Formeln ist für $H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ die Abkürzung „en" gebraucht.

● $[Cu\ en_3]Br_2 + 5H_2O$. Dunkelblaue Blättchen. F: 122°. Leicht löslich in Wasser (GROSSMANN, SCHÜCK, *Z. a. Ch.* **50**, 14, 18). — $[Cu\ en_3]SO_4$. Reinblaue Nadeln. Etwas hygroskopisch (WERNER, *Z. a. Ch.* **21**, 219). Kryoskopisches Verhalten: W. — $[Cu\ en_3](NO_3)_2 + 2H_2O$. Blauviolette Krystallblättchen (W.). Kryoskopisches Verhalten: W. — $[Cu\ en_3](O_2C \cdot CH_3)_2 + 2H_2O$. Dunkelblaue hygroskopische Blättchen. F: ca. 67°. In Wasser leicht löslich (G., SCH.). — $[Cu\ en_3](SCN)_2 + 5H_2O$. Tiefblaue Platten. F: 138°. Leicht löslich in Wasser (G., SCH.). ● ● — ● $[Cu\ en_2]Cr_2O_7$. Ziegelrote Krystalle (aus Wasser). Löslich in Wasser (PARRAVANO, PASTA, *G.* **37** II, 256). — $[Cu\ en_2](O_2C \cdot CH_3)_2 + H_2O$. Hellblaue Platten. F: 115°. Leicht löslich in Wasser (G., SCH., *Z. a. Ch.* **50**, 16, 18). ● ● — ● $[Cu\ en_2(OH_2)_2]Cl_2$. Rotblaue Krystallblätter. Leicht löslich in Wasser (W., *Z. a. Ch.* **21**, 234). Kryoskopisches Verhalten: W. — $[Cu\ en_2(OH_2)_2]Br_2$. Dunkelblaue prismatische Krystalle. F: 126°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (G., SCH., *Z. a. Ch.* **50**, 15, 18). — $[Cu\ en_2(OH_2)_2]SO_4$. Violette krystallinische Masse. Sehr leicht löslich in Wasser (W.). — $[Cu\ en_2(OH_2)_2](NO_3)_2$. Sechsseitige dunkelblaue Blättchen. F: 213°. In Wasser leicht löslich (G., SCH.). — $[Cu\ en_2(OH_2)_2](SCN)_2$. Dunkelblaue Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 83° (G., SCH.). ● ● — ● $[Cu\ en(O_2C \cdot CH_3)_2]$. Dunkelgrüne Prismen. F: ca. 273° (G., SCH., *Z. a. Ch.* **50**, 16, 18). — $[Cu\ en(SCN)_2]$. Hellblaue Nadeln. F: 146°. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol (G., SCH.). ● ● — ● $[Cu\ en(OH_2)Cl]Cl$. Hellblaue Nadeln. F: 158°. Ziemlich leicht löslich in Wasser (G., SCH., *Z. a. Ch.* **50**, 14, 18.) — $[Cu\ en(OH_2)Br]Br$. Grüne Platten. F: 217°. In heißem Wasser leicht löslich, in Alkohol schwer löslich (G., SCH.). ● ● — $[Cu\ en(OH_2)_2]SO_4 + H_2O$. Hellblaue mikroskopische Nadeln. Zersetzt sich bei 260°. In Wasser leicht löslich (G., SCH., *Z. a. Ch.* **50**, 17, 18). — ● $[CuCl_4]\ enH_2$. Bräunlichgelbe viereckige Tafeln (KURNAKOW, *Z. a. Ch.* **17**, 215). Goldgelbe Blätter (G., SCH., *Z. a. Ch.* **50**, 14). F: 272° (G., SCH.). — $[CuBr_4]\ enH_2 + 5H_2O$. Schwarze Blättchen. F: 242°. Wird in verd. wäßr. Lösung gespalten (G., SCH., *Z. a. Ch.* **50**, 25). — $[Cu(SO_4)_2]\ enH_2 + 6H_2O$. Tiefblaue Krystalle (G., SCH., *Z. a. Ch.* **50**, 28). Monoklin-prismatisch (STEINMETZ, *Z. a. Ch.* **50**, 28; ROSICKÝ, *Z. Kr.* **46**, 374; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 57). D: 2,128 (R.). ● ● *Cu*

$AgNO_3 + 2\ en$. Krystalle. F: 65°, bei weiterem Erhitzen erfolgt Zers. (Silberabscheidung). Sehr leicht löslich in Wasser zu einer stark alkal. Flüssigkeit (Chem. Fabr. Schering, D. R. P. 120689; *C.* **1901** I, 1303). — $2[Ag\ en]Cl + PtCl_2$. *B.* Aus einer Lösung von $2AgCl + en$ (s. u.) in überschüssigem Äthylendiamin durch K_2PtCl_4 (KURNAKOW, *Ж.* **29**, 718; *Z. a. Ch.* **17**, 220). Hellrote Tafeln. — $2AgCl + en$. Weiße Schuppen. Wird von Wasser und Alkohol unter Abscheidung von AgCl zersetzt (KURNAKOW, *Z. a. Ch.* **17**, 220). — Über weitere Verbindungen des Äthylendiamins mit Silbersalzen vgl. Chem. Fabr. Schering, D. R. P. 120689; *C.* **1901** I, 1304. *Ag*

$[AuCl_4]_2\ enH_2$. Goldgelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (VOLHARD, *A.* **119**, 353). Zersetzt sich beim Erwärmen unter Schwärzung (SCHACHT, *Ar.* **235**, 459). *Au*

$[Mg(SO_4)_2]\ enH_2 + 4H_2O$. Nadeln. In Wasser leicht löslich (GROSSMANN, SCHÜCK, *Z. a. Ch.* **50**, 29). *Mg*

● $[Zn\ en_3]Cl_2$. Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser (WERNER, *Z. a. Ch.* **21**, 223). Kryoskopisches Verhalten: W. — $[Zn\ en_3]Br_2$. Tafelartige Krystalle (W.). Kryoskopisches Verhalten: W. — $[Zn\ en_3]I_2$ (W.). — $[Zn\ en_3]SO_4$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (W.). Kryoskopisches Verhalten: W. — $[Zn\ en_3](NO_3)_2$. Nadeln (aus Wasser). Sehr hygroskopisch (W.). Kryoskopisches Verhalten, elektrische Leitfähigkeit: W. — $[Zn\ en_3](SCN)_2$. Krystalle. F: 161°. In Wasser leicht löslich (GROSSMANN, SCHÜCK, *Z. a. Ch.* **50**, 10). ● ● — ● $[Zn(SO_4)_2]\ enH_2 + 6H_2O$. Monokline (STEINMETZ) Krystalle (G., SCH., *Z. a. Ch.* **50**, 29). — $[Zn(SCN)_4]\ enH_2 + 4H_2O$. Nadeln. F: 123°. Leicht löslich (G., SCH.). ● ● *Zn*

$CdI_2 + 4\ en$. Durchscheinende prismatische Nadeln, die nur in der Mutterlauge beständig sind und sich in Berührung mit kaltem Wasser in ein in kaltem Wasser schwer lösliches Krystallpulver verwandeln (BARBIER, *C. r.* **136**, 688). — ● $[Cd\ en_3]Cl_2$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (WERNER, *Z. a. Ch.* **21**, 226). Kryoskopisches Verhalten: W. — $[Cd\ en_3]Br_2$. Tafeln (W.). Kryoskopisches Verhalten: W. — $[Cd\ en_3]I_2$. Prismatische Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (W.). Kryoskopisches Verhalten, elektrische Leitfähigkeit: W. — $[Cd\ en_3]SO_4$. Prismen (W.). — $[Cd\ en_3]Cr_2O_7$. *B.* Wurde nur einmal durch Zusatz von 3 Mol.-Gew. Äthylendiamin zur Mischung von $K_2Cr_2O_7$ mit $Cd(NO_3)_2$ und Fällen mit Alkohol erhalten (PARRAVANO, PASTA, *G.* **37** II, 260). Orangegelbe Krystalle. *Cd*

— $[Cd\,en_3](NO_3)_2$. Hygroskopische Krystalle (W.). — $[Cd\,en_3](SCN_2)$. Platten. F: 138° (GROSSMANN, SCHÜCK, *Z. a. Ch.* **50**, 11). ● ● — $CdI_2 + 2\,en$ (?). Weiße undurchsichtige Tetraeder (B., *C. r.* **136**, 688). — $2\,CdI_2 + 4\,en$. Große harte Oktaeder. Beständiger als $CdI_2 + 4\,en$. Verliert bei der Behandlung mit siedendem Wasser langsam Äthylendiamin und geht dabei in $2\,CdI_2 + 3\,en$ und $CdI_2 + 2\,en$ (?) über (B.). — $2\,CdI_2 + 3\,en$. Undurchsichtige weiße Nadeln (B.). — ● $[CdCl_4]\,enH_2$. Vierseitige Tafeln. Schmilzt bei 300° unter Zersetzung (G., SCH., *Z. a. Ch.* **50**, 25). — $[CdBr_4]\,enH_2$. Vierseitige Säulen. Zersetzt sich bei 190° (G., SCH.). — $[Cd(SO_4)_2]\,enH_2 + 4\,H_2O$ (G., SCH.). Triklin pinakoidal (STEINMETZ, *Z. a. Ch.* **50**, 28; ROSICKÝ, *Z. Kr.* **46**, 357, 362). D: 2,171 (R.). — $[Cd(SCN)_4]\,enH_2$. Krystalle. F: 182° (G., SCH.). ● ●

Hg $HgCl_2 + 2\,en + 4\,HCl$. Kleine Prismen (aus heißem Wasser). F: 297° (SCHNEIDER, *B.* **28**, 3073). — $[Hg\,en]SO_4 + en$. Vielleicht besitzt das als Desinfektionsmittel (vgl. SEEL, *C.* **1909 II**, 1938) verwendete Sublamin diese Formel (PESCI, *G.* **39 I**, 146). — ● $[Hg\,en](OH)_2 + 3^1/_2\,H_2O = C_2H_4\!\left\langle{NH_2\cdot OH \atop NH_2\cdot OH}\right\rangle\!Hg + 3^1/_2\,H_2O$. Amorphes weißes Pulver. Zersetzt sich gegen 128°. Löslich in Wasser. An der Luft und am Licht veränderlich. Absorbiert aus der Luft CO_2. Wird durch KI zersetzt in KOH, HgI_2 und Äthylendiamin (PE., *G.* **39 I**, 143). — $[Hg\,en]Cl_2$. Krystalle (aus siedendem Wasser). Zersetzt sich bei 160°. Sehr wenig löslich in kaltem, mäßig in siedendem Wasser (PE.). — $[Hg\,en]SO_4 + H_2O$. Täfelchen. Verändert sich am Licht und in der Wärme. Unlöslich in Alkohol und in warmem Wasser (PE.). — $[Hg\,en](NO_3)_2$. Körner. Zersetzt sich gegen 200°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol (PE.). — $[Hg\,en](O_2C\cdot CH_3)_2$. Sechsseitige Blättchen. F: 195° (PE.). ● ● — $[Hg(SCN)_4]\,enH_2$. Prismatische Krystalle. F: 120°. Leicht löslich in Wasser (GROSSMANN, SCHÜCK, *Z. a. Ch.* **50**, 24). — $[Hg(SCN)_3]_2\,enH_2$. Krystalle. F: 114° (unscharf). Wird durch Wasser zersetzt (G., SCH., *Z. a. Ch.* **50**, 24). — Über weitere Verbindungen von Äthylendiamin mit Quecksilbersalzen vgl. Chem. Fabr. Schering, D. R. P. 125095; *C.* **1901 II**, 1103.

Al $[Al_2(SO_4)_4]\,enH_2 + 4\,H_2O$. Blätter (GROSSMANN, *Z. a. Ch.* **50**, 30).

Cr $CrCl_3 + 4\,en + H_2O$. *B.* In heftiger Reaktion aus violettem Chromchlorid und
1 Cr^{III}: 4 en Äthylendiamin zwischen 0° und 18° (LANG, CARSON, *Am. Soc.* **26**, 759). Dunkelrote Krystalle.

1 Cr^{III}: 3 en ● Triäthylendiaminchromisalze, „Äthylendiaminluteochromsalze" $[Cr\,en_3]Ac_3$. $[Cr\,en_3]Cl_3 + 3^1/_2\,H_2O$. *B.* Durch Erhitzen von bei 100° entwässertem Chromalaun mit Äthylendiaminhydrat auf dem Wasserbade und Umsetzung des entstandenen Luteosalzes mit Ammoniumchlorid (PFEIFFER, *B.* **37**, 4277). Aus Purpureochromchlorid $[Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2$ und Äthylendiaminhydrat auf dem Wasserbade (P., *B.* **37**, 4277). Beim Erwärmen von cis- oder trans-Dichlorodiäthylendiaminchromichlorid (S. 235) mit Äthylendiaminhydrat auf dem Wasserbade (P., *B.* **37**, 4278; *Z. a. Ch.* **58**, 311). Aus Trichlorotripyridinchrom $[CrPy_3Cl_3]$ (Syst. No. 3051) und Äthylendiaminhydrat in der Wärme (P., *Z. a. Ch.* **24**, 286; **29**, 113). Molekulargewichtsbestimmung: P., *Z. a. Ch.* **29**, 134. Orangegelbe Prismen. Färbt sich am Licht und in der Hitze rot. Leicht löslich in Wasser (P., *Z. a. Ch.* **24**, 288). Liefert beim Erhitzen auf 160° cis-$[Cr\,en_2Cl_2]Cl$ (P., *B.* **37**, 4277). KOH verändert erst beim Kochen. H_2PtCl_6, Schwefelammonium, KI, $HgCl_2$, Pikrinsäure und andere Reagenzien geben Niederschläge. Ag_2O fällt AgCl (P., *Z. a. Ch.* **24**, 289). Bei der Einw. von Kaliumoxalat entstehen die Doppeloxalate $[Cr\,en_3][Cr(C_2O_4)_3]$ (s. u.) und $[Cr\,en_2(C_2O_4)][Cr\,en(C_2O_4)_2]$ (S. 236) (P., *A.* **342**, 299). — $[Cr\,en_3]Br_3 + aq$. Molekulargewichtsbestimmung: P., *Z. a. Ch.* **29**, 135. Gelbe Nadeln. Schwerer löslich als das Chlorid (P., *Z. a. Ch.* **24**, 291). — $[Cr\,en_3]I_3 + H_2O$. Gelbe Blättchen. Schwerer löslich als das Bromid (P., *Z. a. Ch.* **24**, 293). — $[Cr\,en_3]_2(Cr_2O_7)_3 + 2\,H_2O$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Funkensprühen (P., *Z. a. Ch.* **24**, 297). — $[Cr\,en_3](NO_3)_3$. Molekulargewichtsbestimmung: P., *Z. a. Ch.* **29**, 135. Gelbe Krystalle (aus Wasser) (P., *Z. a. Ch.* **24**, 296). — $[Cr\,en_3](SCN)_3 + H_2O$. Gelbe Krystalle (aus Wasser) (P., *Z. a. Ch.* **24**, 294). Geht beim Erhitzen auf 130° in trans-$[Cr\,en_2(SCN)_2]SCN$ (S. 237) über (P., *Z. a. Ch.* **29**, 113; *B.* **33**, 2690; **37**, 4269). — $[Cr\,en_3][Cr(CN)_6] + 2\,H_2O$. Gelbe Krystalle. Schwer löslich in warmem Wasser (P., *Z. a. Ch.* **24**, 295). — $[Cr\,en_3][Cr(C_2O_4)_3] + aq$. Braungrüne Blättchen. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther usw. Mit konz. Bromwasserstoffsäure entsteht $[Cr\,en_3]Br_3$; konz. Kaliumjodid-Lösung führt in $[Cr\,en_3]I_3$ und $[Cr(C_2O_4)_3]K_3$ über (PFEIFFER, *A.* **342**,

297). — $[Cr\,en_3][Cr(SCN)_6]$. Fleischfarbener Niederschlag. Leicht löslich in wasserhaltigem Aceton (P., GASSMANN, *A.* **346**, 78). — $[Cr\,en_3][Co(CN)_6] + 2\,H_2O$. Bräunlichgelbe Blättchen. Unlöslich in Wasser (P., HAIMANN, *A.* **346**, 74). — $[Cr\,en_3][Co(C_2O_4)_3]$. Grasgrüner krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther (P., TRIESCHMANN, *A.* **346**, 57). ● ●

● Dichlorodiäthylendiaminchromisalze $[Cr\,en_2Cl_2]Ac$. Zur Stereoisomerie derselben vgl. PFEIFFER, *Z. a. Ch.* **56**, 261. — a) cis-Reihe, 1.2-Salze $\left[{en \atop en}Cr{Cl \atop Cl}\right]Ac$. 1 Cr^{III}: 2 en

$[Cr\,en_2Cl_2]Cl + H_2O$. *B.* Man dampft Dihydroxodiaquodipyridinchromichlorid $[CrPy_2(OH_2)_2(OH)_2]Cl$ (Syst. No. 3051) mit einer $10\,^0/_0$igen Äthylendiaminlösung auf dem Wasserbade bis zur Sirupdicke ein und versetzt unter Abkühlung tropfenweise mit konz. Salzsäure (P., *B.* **37**, 4277). Man erhitzt $[Cr\,en_3]Cl_3$ auf 160° (P., *B.* **37**, 4277). Aus cis-$[Cr\,en_2(SCN)_2]SCN$ und Chlor entsteht cis-$[Cr\,en_2Cl_2]SO_4H$ (s. u.), aus welchem man das Chlorid durch doppelten Umsatz erhält (P., *B.* **37**, 4278). Durch Erhitzen des cis-$[Cr\,en_2(O_2H_4)_2]Cl_3$ (S. 238) auf 100° oder durch Eindampfen einer mit Salzsäure angesäuerten wäßr. Lösung desselben auf dem Wasserbade oder durch Stehenlassen seiner mit Salzsäure versetzten konz. wäßr. Lösung (P., *Z. a. Ch.* **58**, 241). Durch Erhitzen von $[Cr_2\,en_4(OH)_2]Br_4$ (S. 239) mit konz. Salzsäure (P., *Z. a. Ch.* **56**, 276; **58**, 283). Rotstichig-violette Nadeln (aus Wasser durch Salzsäure). Verliert das Wasser bei 100°. Leicht löslich in Wasser mit violetter Farbe; geht bei mehrmaligem Eindampfen der wäßr. Lösung mit Salzsäure unter Zusatz von Quecksilberchlorid in ein Quecksilberchloriddoppelsalz der trans-Verbindung über (P., *B.* **37**, 4278). Mit Kaliumoxalat entsteht die Verbindung $[Cr\,en_2(C_2O_4)][Cr\,en(C_2O_4)_2]$ (S. 236) (P., *B.* **37**, 4287; *A.* **342**, 292). — $[Cr\,en_2Cl_2]Cl + SbCl_5$. Violette Krystalle. Löslich in viel Wasser mit rotvioletter Farbe. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser (P., TAPUACH, *Z. a. Ch.* **49**, 440). — $2\,[Cr\,en_2Cl_2]Cl + PtCl_4 + 12\,H_2O$. Violetter krystallinischer Niederschlag. Gibt das Wasser bei 100° ab. Kaum löslich in Wasser und Alkohol (P., *B.* **37**, 4282). — $[Cr\,en_2Cl_2]Br + H_2O$. Violette Nädelchen. Verliert das Wasser bei 100°. Weniger löslich in kaltem Wasser als das analoge Chlorid (P., *B.* **37**, 4279). — $[Cr\,en_2Cl_2]I$. *B.* Aus $[Cr\,en_2Cl_2]Cl$ und NH_4I (P., *B.* **37**, 4280). Durch Erhitzen von $[Cr\,en_2(C_2O_4)]I$ mit konz. Salzsäure auf 40° und Behandlung des Reaktionsprodukts mit KI (P., *B.* **37**, 4262, 4290). Violette Nädelchen. — $[Cr\,en_2Cl_2]SO_4H$. *B.* Aus cis-$[Cr\,en_2(SCN)_2]SCN$ und Chlor (P., *B.* **37**, 4278, 4282). Violette Nadeln. — $[Cr\,en_2Cl_2]_2S_2O_6$. Tiefviolette Nädelchen. Kaum löslich in kaltem Wasser. Leicht löslich in verdünnter Salzsäure (P., *B.* **37**, 4281). — $[Cr\,en_2Cl_2]NO_3$. Rotviolette Nadeln (P., *B.* **37**, 4281). — $[Cr\,en_2Cl_2]SCN$. Rotviolette Nädelchen. Unlöslich in Alkohol (P., *B.* **37**, 4281). — b) trans-Reihe, 1.6-Salze $\left[{en \atop Cl}Cr{Cl \atop en}\right]Ac$.

$[Cr\,en_2Cl_2]Cl$. *B.* Man leitet unter Kühlung in die wäßr. Aufschlämmung von trans-$[Cr\,en_2(SCN)_2]SCN$ Chlor ein, behandelt das entstandene rohe trans-Dichlorodiäthylendiaminchromisalz mit rauchender Salzsäure, wobei sich trans-$[Cr\,en_2Cl_2]Cl + HCl + 2\,H_2O$ (s. u.) bildet, das beim Erhitzen auf 100° in neutrales Chlorid übergeht (P., *B.* **37**, 4282). Bildet sich in Form eines Quecksilberchloriddoppelsalzes durch wiederholtes Eindampfen von cis-$[Cr\,en_2Cl_2]Cl$ mit Salzsäure und Quecksilberchlorid (P., *B.* **37**, 4279). Grün. Leicht löslich in Wasser zu einer dichroitischen Lösung (P., *B.* **37**, 4284). Bei der Einw. von Kaliumoxalat auf die wäßr. Lösung bei gewöhnlicher Temp. entsteht die Verbindung $[Cr\,en_2Cl_2][Cr\,en(C_2O_4)_2]$ (P., *A.* **342**, 300). — $[Cr\,en_2Cl_2]Cl + H_2O$. *B.* Durch Lösen des wasserfreien Salzes in wenig Wasser (P., *Z. a. Ch.* **56**, 293). Graugrüne Blättchen. — $[Cr\,en_2Cl_2]Cl + HCl + 2\,H_2O$. Rhombische (P., *Z. a. Ch.* **56**, 293) Täfelchen, die Dichroismus grün-blau zeigen. Verliert leicht HCl (P., *B.* **37**, 4283). — $2\,[Cr\,en_2Cl_2]Cl + PtCl_4 + 12\,H_2O$. Gelbgrüne Nädelchen. Schwer löslich in Wasser. Zerfällt beim Übergießen mit Alkohol unter Wasserverlust zu einem gelbbraunen Pulver (P., *Z. a. Ch.* **56**, 294). — $[Cr\,en_2Cl_2]Br$. Tafeln, im auffallenden Licht grün, im durchgelassenen rot (P., *B.* **37**, 4285). — $[Cr\,en_2Cl_2]I$. Grüne Blättchen (P., *B.* **37**, 4286). — $[Cr\,en_2Cl_2]_2S_2O_6$. Granatrot schillernde, beim Zerreiben ein grünes Pulver ergebende Nädelchen. In Wasser löslich (P., *Z. a. Ch.* **56**, 293). — $[Cr\,en_2Cl_2]NO_3$. Graugrüne Nadeln. Die wäßr. Lösung färbt sich in einigen Stunden rot unter Übergang in das cis-Isomere (P., *B.* **37**, 4287). — $[Cr\,en_2Cl_2]SCN$. Graustichig grünes, krystallinisches Pulver, das sich im Sonnenlicht oder beim Erhitzen auf 160° violett färbt (P., *B.* **37**, 4286). — $[Cr\,en_2Cl_2][Cr\,en(C_2O_4)_2]$. *B.* Durch Einw. von Kaliumoxalat auf eine Lösung von trans-$[Cr\,en_2Cl_2]Cl$ bei gewöhnlicher Temp. (P., *A.* **342**, 300). Aus trans-$[Cr\,en_2Cl_2]Cl$ (s. o.) und $[Cr\,en(C_2O_4)_2]K + KI + 2\,H_2O$ (S. 239) (P., *A.* **342**, 302). Violette Krystalle. Unlöslich in Wasser und den gebräuchlichen organischen Solvenzien. Beim Verreiben mit konz. Salpetersäure entsteht trans-$[Cr\,en_2Cl_2]NO_3$. ● ● — ● Dibromodiäthylendiaminchromisalze $[Cr\,en_2Br_2]Ac$. Zur Stereoisomerie derselben vgl. PFEIFFER, *Z. a. Ch.* **56**, 261, 279. — a) cis-Reihe, 1.2-Salze $\left[{en \atop en}Cr{Br \atop Br}\right]Ac$. $[Cr\,en_2Br_2]Br$. *B.* Durch Eindampfen einer wäßr. Lösung von cis-$[Cr\,en_2(O_2H_4)Br]Br_2$ (S. 237) mit etwas Bromwasserstoffsäure zur Trockne (P., *B.* **40**,

3837). Durch Erhitzen von cis-[Cr $en_2(O_2H_4)Br$]Br_2 oder von cis-[Cr $en_2(O_2H_4)_2$]Br_3 auf 100—120° (P., *B.* **40**, 3837). Aus cis-[Cr $en_2(SCN)_2$]SCN und Brom (P., *Z. a. Ch.* **56**, 284). Durch Eindampfen von [Cr $en_2(C_2O_4)$]Br mit Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbade (P., *Z. a. Ch.* **56**, 272, 284). Violettes Pulver. Die wäßr. Lösung ist violett; sie wird beim mehrstündigen Stehen oder beim Erhitzen orangegelb unter Bildung von cis-[Cr $en_2(O_2H_4)_2$]Br_3 (P., *B.* **40**, 3838; *Z. a. Ch.* **56**, 264, 280). Liefert beim Eindampfen mit wäßr. Bromwasserstoffsäure und $HgBr_2$ das Quecksilberbromiddoppelsalz des trans-Dibromodiäthylendiaminchromibromids (P., *Z. a. Ch.* **56**, 266, 286). — [Cr en_2Br_2]Br + H_2O. Violette Krystalle. Löslich in viel Wasser mit violetter Farbe, unlöslich in Alkohol und Äther (P., *B.* **40**, 3838). — [Cr en_2Br_2]I + H_2O. Violette Blättchen. Schwer löslich in Wasser (P., *Z. a. Ch.* **56**, 285). — [Cr en_2Br_2]$_2S_2O_6$. Violette Krystalle. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther (P., *Z. a. Ch.* **56**, 285). — b) trans-Reihe, 1.6-Salze $\left[{}^{en}_{Br}Cr^{Br}_{en}\right]$Ac. [Cr en_2Br_2]Br + H_2O. *B.* Beim Eindampfen der wäßr. mit Bromwasserstoffsäure angesäuerten Lösung von trans-[Cr $en_2(O_2H_4)_2$]Br_3 (S. 238) (P., *Z. a. Ch.* **56**, 263; **58**, 238, 253). Man dampft eine wäßr. Lösung von cis-[Cr $en_2(O_2H_4)Br$]Br_2 mit $HgBr_2$ und Bromwasserstoffsäure zur Trockne, zersetzt das gebildete trans-Salz [Cr en_2Br_2]Br + $HgBr_2$ mit Schwefelwasserstoff und versetzt das Filtrat vom HgS mit Bromkalium (P., *Z. a. Ch.* **56**, 266, 286, 287). Grüne mikroskopische Täfelchen. Die grüne wäßr. Lösung wird allmählich braunrot unter Bildung von trans-[Cr $en_2(O_2H_4)_2$]Br_3 (P., *Z. a. Ch.* **56**, 264, 288; **58**, 230). — [Cr en_2Br_2]Br + HBr + 2 H_2O. *B.* Aus der wäßr. Lösung des neutralen Bromids und konz. Bromwasserstoffsäure (P., *Z. a. Ch.* **56**, 289). Durch ca. 2-wöchiges Stehen einer wäßr. Lösung von cis-[Cr $en_2(O_2H_4)_2$]Br_3 (S. 238) neben rauchender Bromwasserstoffsäure (P., *Z. a. Ch.* **58**, 242). Grasgrüne Täfelchen. Sehr unbeständig. Verliert an der Luft HBr (P., *Z. a. Ch.* **56**, 289). — [Cr en_2Br_2]Br + $HgBr_2$. Grünes, in Wasser sehr wenig lösliches Krystallpulver (P., *Z. a. Ch.* **56**, 266, 286). — [Cr en_2Br_2]I. Grüne Nadeln (P., *Z. a. Ch.* **56**, 290). — [Cr en_2Br_2]$_2S_2O_6$. Grüne Nadeln. Schwer löslich in Wasser (P., *Z. a. Ch.* **56**, 287). — [Cr en_2Br_2]NO_3. Grüne Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser (P., *Z. a. Ch.* **56**, 291). — [Cr en_2Br_2]SCN. Grüne Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser; unlöslich in Alkohol, Äther (P., *Z. a. Ch.* **56**, 290). ● ● — Dijododiäthylendiaminchromisalz (trans-Form, 1.6-Salz) [Cr en_2I_2]I + HgI_2 = $\left[{}^{en}_{I}Cr^{I}_{en}\right]$I + HgI_2. *B.* Durch Eindampfen einer konz. wäßr. Lösung von cis-[Cr $en_2(O_2H_4)Br$]Br_2 mit HgI_2 + HI (PFEIFFER, *Z. a. Ch.* **56**, 267, 292). Grüne Blättchen. In Wasser sehr wenig löslich, in Pyridin gut löslich. — ● Oxalatodiäthylendiaminchromisalze [Cr $en_2(C_2O_4)$]Ac. [Cr en_2 (C_2O_4)]Br. Glänzende gelbrote Blättchen. Leicht löslich in warmem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (SCHWARZ, Inaug.-Dissertation [Zürich 1903]. Liefert bei der Einw. von Kaliumoxalat das Doppeloxalat [Cr $en_2(C_2O_4)$] [Cr en$(C_2O_4)_2$] (s. u.) (PFEIFFER, *A.* **342**, 293). — [Cr $en_2(C_2O_4)$]I. *B.* Man überschichtet [Cr$(C_2O_4)_3$]K_3 + 3 H_2O mit wäßr. Äthylendiamin, erhitzt bis die Lösung dunkelcarmoisinrot wird, verreibt den beim Erkalten ausgeschiedenen, getrockneten Niederschlag mit konz. Salzsäure zu einem Brei, verdünnt mit etwas Wasser, sättigt mit KI und krystallisiert vorsichtig aus wenig Wasser um (SCHWARZ, Inaug.-Dissertation [Zürich 1903]. Durch Einw. von KI auf das Doppelsalz [Cr $en_2(C_2O_4)$][Cr en$(C_2O_4)_2$] (s. u.) (P., *A.* **342**, 294). Glänzende gelbrote Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, schwer in warmem Wasser. Beim Erwärmen mit konz. Chlorwasserstoffsäure auf 40° und Behandlung des Reaktionsproduktes mit KI entsteht cis-[Cr en_2Cl_2]I (P., *B.* **37**, 4290). — [Cr $en_2(C_2O_4)$][Cr$(O_2H_4)_2(C_2O_4)_2$] oder [Cr en_2 (C_2O_4)][Cr$(OH_2)_2(C_2O_4)_2$] + 2 H_2O. Gelbrote Krystalle. Leicht löslich in Wasser (P., *Z. a. Ch.* **58**, 239, 244). — [Cr $en_2(C_2O_4)$][Cr en$(C_2O_4)_2$] + aq. *B.* Aus cis-[Cr en_2Cl_2]Cl oder cis-[Cr $en_2(O_2H_4)Br$]Br_2 oder [Cr $en_2(C_2O_4)$]Br und Kaliumoxalat (P., *B.* **37**, 4287; *A.* **342**, 292, 293; vgl. P., *B.* **40**, 3832 Anm.). Aus [Cr $en_2(C_2O_4)$]Br (s. o.) und [Cr en$(C_2O_4)_2$]K + KI + 2 H_2O (S. 239) in Wasser (P., *A.* **342**, 295). Carmoisinrote Krystalle. Verliert das Krystallwasser bei 100° und nimmt an der Luft im ganzen etwa 2 H_2O auf (P., *A.* **342**, 296). Schwer löslich in warmem Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther und Chloroform (P., *B.* **37**, 4288). Läßt sich durch konz. Bromwasserstoffsäure in [Cr $en_2(C_2O_4)$]Br überführen (P., *B.* **37**, 4288). Durch Behandlung mit KI entsteht [Cr $en_2(C_2O_4)$]I und [Cr en$(C_2O_4)_2$]K + KI + 2 H_2O (P., *A.* **342**, 294). ● ● — ● Dirhodanodiäthylendiaminchromisalze [Cr en_2 $(SCN)_2$]Ac. Zur Konstitution derselben vgl. PFEIFFER, *Z. a. Ch.* **29**, 107, 134; *B.* **34**, 4304; **37**, 4258. Zur Konfiguration derselben vgl. P., *B.* **37**, 4260, 4268 Anm.; *Z. a. Ch.* **56**, 261). — a) cis-Reihe, 1.2-Salze $\left[{}^{en}_{en}Cr^{SCN}_{SCN}\right]$Ac. [Cr $en_2(SCN)_2$]Cl + H_2O. *B.* Aus dem Rhodanid (s. u.) und konz. Salzsäure (PFEIFFER, *B.* **37**, 4271). Rubinrote monokline (P., *Z. a. Ch.* **56**, 295) Nadeln (aus Wasser); wird bei 100° wasserfrei; 100 ccm Wasser lösen bei 18° 0,673 g (P., *B.* **37**, 4272). Die wäßr. Lösung zeigt nach längerem Stehen Rhodanreaktion (P., *B.* **37**, 4271). — [Cr $en_2(SCN)_2$]Br + H_2O. Rubinrote prismatische Nadeln

(aus Wasser). Wird bei 100° wasserfrei. Weniger löslich als das trans-Bromid (P., *B.* **37**, 4273). — $[Cr\,en_2(SCN)_2]I + HgI_2$. Orangefarbener krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser (P., *B.* **37**, 4273). — $[Cr\,en_2(SCN)_2]SO_4H + 1\frac{1}{2}H_2O$. Orangefarbene Nadeln (aus verd. Schwefelsäure: D: 1,14) (P., *B.* **37**, 4274). — $[Cr\,en_2(SCN)_2]NO_3$. Orangerote Nädelchen (aus heißem Wasser). Weniger löslich als das trans-Nitrat (P., *B.* **37**, 4274). — $[Cr\,en_2(SCN)_2]SCN$. *B.* Aus cis-$[Cr\,en_2(O_2H_4)Br]Br_2$ und KSCN (P., *B.* **37**, 4268; vgl. *B.* **40**, 3832 Anm.; *Z. a. Ch.* **56**, 279). Neben der trans-Verbindung aus Kaliumchromirhodanid $Cr(SCN)_6K_3$ und Äthylendiamin (P., *B.* **37**, 4263, 4269). Neben der trans-Verbindung beim Eindampfen einer wäßr. Lösung von $[Cr\,en_3](SCN)_3$ mit KSCN (P., *B.* **37**, 4264 Anm., 4270). Orangefarbene Schüppchen (aus Wasser). Bleibt bei 130° unverändert; 100 ccm Wasser lösen bei 20° 0,68 g (P., *B.* **37**, 4270). Liefert bei der Einw. von Chlor cis-$[Cr\,en_2Cl_2]SO_4H$ (P., *B.* **37**, 4278). — $[Cr\,en_2(SCN)_2]_3[Cr(SCN)_6]$. Fleischfarbener Niederschlag. Löslich in Aceton mit roter Farbe (P., HAIMANN, *A.* **346**, 79). — b) trans-Reihe, 1.6-Salze $\left[\begin{matrix}en & & SCN\\ NCS & Cr & en\end{matrix}\right]Ac$. $[Cr\,en_2(SCN)_2]Cl + H_2O$. *B.* Man erwärmt das Rhodanid (s. u.) mit konz. Salzsäure, bis fast alles gelöst ist, und behandelt das zunächst krystallisierende saure Chlorid mit Alkohol bis zur neutralen Reaktion (P., *Z. a. Ch.* **29**, 117). Orangerote Krystalle. Triklin (JAEGER, *Z. Kr.* **39**, 570; vgl. P., *Z. a. Ch.* **56**, 283 Anm.). D^{15}: 1,445 (J.). 100 ccm Wasser lösen bei 16° 6,06 g (P., *B.* **37**, 4272). Wird durch Erhitzen mit Wasser oder längeres Stehen der wäßr. Lösung zersetzt unter Bildung von trans-$[Cr\,en_2(SCN)_2]SCN$ (P., *Z. a. Ch.* **29**, 109, 110, 117). — $[Cr\,en_2(SCN)_2]Br$ + aq. Orangefarbene Krystalle (P., *Z. a. Ch.* **29**, 120). — $[Cr\,en_2(SCN)_2]SO_4H + 1\frac{1}{2}H_2O$. Orangefarbene Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser (P., *B.* **33**, 2691; *Z. a. Ch.* **29**, 124). — $[Cr\,en_2(SCN)_2]NO_3 + H_2O$. Orangefarbene Tafeln. Färbt sich beim Erhitzen auf 100° rot, nimmt beim Erkalten die ursprüngliche Farbe wieder an. In Wasser bedeutend schwerer löslich als das Chlorid (P., *Z. a. Ch.* **29**, 122). — $[Cr\,en_2(SCN)_2]SCN$ + aq. *B.* Durch Erhitzen von $[Cr\,en_3](SCN)_3$ auf 130° (P., *Z. a. Ch.* **29**, 113; *B.* **33**, 2690; **37**, 4269). Neben der cis-Verbindung beim Eindampfen einer wäßr. Lösung von $[Cr\,en_3](SCN)_3$ mit KSCN (P., *B.* **37**, 4264 Anm., 4270). Neben der cis-Verbindung aus $Cr(SCN)_6K_3$ und Äthylendiamin (P., *B.* **34**, 4305; **37**, 4263, 4269). Gelbrote Nadeln. 100 ccm Wasser lösen bei 20° 1,14 g (P., *B.* **37**, 4270). Löslich in Acetonitril, Pyridin, Piperidin, Methylalkohol, warmem Glycerin, schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Chloroform, Benzol, Amylalkohol (P., *Z. a. Ch.* **29**, 114). Liefert bei der Einw. von Chlor trans-Dichlorodiäthylendiaminchromisalz $[Cr\,en_2Cl_2]Ac$ (P., *B.* **37**, 4282). — $[Cr\,en_2(SCN)_2]_3[Cr(SCN)_6]$. Fleischfarbener Niederschlag. Unlöslich in Aceton (P., HAIMANN, *A.* **346**, 80). ● ●

● Bromobisaquodiäthylendiaminchromisalze (cis-Form, 1.2-Salze) $[Cr\,en_2(O_2H_4)Br]Ac_2 = \left[\begin{matrix}en & & O_2H_4\\ en & Cr & Br\end{matrix}\right]Ac_2$. Zur Konfiguration vgl. PFEIFFER, *Z. a. Ch.* **56**, 279, 284. — $[Cr\,en_2(O_2H_4)Br]Br_2$. *B.* Durch Eindampfen einer Lösung von 10 g Dihydroxodiaquodipyridinchromichlorid $[CrPy_2(OH_2)_2(OH)_2]Cl$ (Syst. No. 3051) mit ca. 18 g $10\,\%$igem Äthylendiamin auf dem Wasserbade und Zusatz von ca. 25 ccm konz. Bromwasserstoffsäure zur sirupartigen Masse (P., *B.* **40**, 3832; vgl. P., *B.* **37**, 4275). Durch einwöchiges Stehenlassen von cis-$[Cr\,en_2(O_2H_4)_2]Br_3$ mit Bromwasserstoffsäure (P., *B.* **40**, 3836). Durch Erwärmen von cis-$[Cr\,en_2Br_2]Br$ mit wenig Wasser und Versetzen der gebildeten orangefarbenen Lösung mit Bromwasserstoffsäure (P., *B.* **40**, 3838; *Z. a. Ch.* **56**, 281). Durch 3-tägiges Stehenlassen von $[Cr\,en_2C_2O_4]Br$ mit Bromwasserstoffsäure (P., *Z. a. Ch.* **56**, 284). Violettrote Krystalle (aus Wasser + Bromwasserstoffsäure). Verliert über P_2O_5 kein Wasser; in Wasser mit roter Farbe löslich; die Lösung wird allmählich orange unter Bildung von cis-$[Cr\,en_2(O_2H_4)_2]Br_3$ (P., *B.* **40**, 3832). Beim Erhitzen auf 100—120° oder beim Eindampfen der wäßr. Lösung mit etwas Bromwasserstoffsäure zur Trockne wird cis-$[Cr\,en_2Br_2]Br$ gebildet (P., *B.* **40**, 3837). Beim Eindampfen mit wäßr. Bromwasserstoffsäure und $HgBr_2$ entsteht (unter Umlagerung) trans-$[Cr\,en_2Br_2]Br + HgBr_2$ (P., *Z. a. Ch.* **56**, 286). Bei der Einw. von Wasser und Pyridin entsteht $[Cr\,en_2(O_2H_4)(OH)]Br_2$ (P., *B.* **40**, 3834). — $[Cr\,en_2(O_2H_4)Br]_3[Cr(SCN)_6]_2 + 2H_2O$. Violettrote Nadeln. Wird durch Licht zersetzt. Verliert über P_2O_5 allmählich Wasser unter gleichzeitiger Zers. Unlöslich in Wasser, Äther, sehr leicht löslich in Alkohol (P., *B.* **40**, 3834). ● ● — ● Hydroxoaquodiäthylendiaminchromisalze $[Cr\,en_2(OH_2)(OH)]Ac_2$ und Hydroxobisaquodiäthylendiaminchromisalze $[Cr\,en_2(O_2H_4)(OH)]Ac_2$. Zur Stereoisomerie derselben vgl. PFEIFFER, *Z. a. Ch.* **56**, 261. — a) cis-Reihe, 1.2-Salze $\left[\begin{matrix}en & & OH_2\\ en & Cr & OH\end{matrix}\right]Ac_2$ und $\left[\begin{matrix}en & & O_2H_4\\ en & Cr & OH\end{matrix}\right]Ac_2$. $[Cr\,en_2(O_2H_4)(OH)]Cl_2$. *B.* Aus einer konz. wäßr. Lösung von cis-$[Cr\,en_2(O_2H_4)_2]Cl_3$ mit überschüssigem Pyridin (P., *Z. a. Ch.* **58**, 247). Rote Krystalle. Verliert beim Trocknen neben $CaCl_2$ kein Wasser. Sehr leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion. — $[Cr\,en_2(O_2H_4)(OH)]Br_2$. *B.* Aus 1 g cis-$[Cr\,en_2(O_2H_4)Br]Br_2$, 1,5 ccm Wasser

und 0,8 ccm Pyridin (P., *B.* **40**, 3834). Aus cis-[Cr $en_2(O_2H_4)_2]Br_3$ und Pyridin (P., *B.* **40**, 3830, 3835). Bordeauxrote Krystalle. Verliert über P_2O_5 kein Wasser; in Wasser mit tiefroter Farbe leicht löslich, unlöslich in Alkohol, Äther; die wäßr. Lösung reagiert nicht alkalisch (P., *B.* **40**, 3835). Beim Erhitzen auf 100—120° bildet sich $[Cr_2en_4(OH)_2]Br_4$ (S. 239), daneben entsteht etwas $[Cr\,en_3]Br_3$ (P., *Z. a. Ch.* **56**, 273; **58**, 281). Bei der Einw. von Bromwasserstoffsäure entsteht cis-$[Cr\,en_2(O_2H_4)_2]Br_3$ (P., *B.* **40**, 3835). — $[Cr\,en_2(O_2H_4)(OH)]I_2$. Bordeauxrote Krystalle. Verliert über P_2O_5 kein Wasser. In Wasser ziemlich leicht löslich (P., *Z. a. Ch.* **58**, 247). — $[Cr\,en_2(OH_2)(OH)]S_2O_6$. Bordeauxrote Nädelchen. Schwer löslich in Wasser (P., *Z. a. Ch.* **58**, 245). — b) trans-Reihe, 1.6-Salze $\left[{en \atop HO}Cr{OH_2 \atop en}\right]Ac_2$. $[Cr\,en_2(OH_2)(OH)]Br_2$. *B.* Man läßt trans-$[Cr\,en_2Br_2]Br$ oder trans-$[Cr\,en_2Cl_2]Cl$ in wäßr. Lösung stehen und behandelt die Lösung des entstandenen trans-Diaquosalzes mit KBr und Pyridin (P., *Z. a. Ch.* **56**, 265; **58**, 253). Aus einer wäßr. Lösung von trans-$[Cr\,en_2(O_2H_4)_2]Br_3$ und überschüssigem Pyridin (P.). Fleischfarbene Blättchen. Bleibt bei 110—120° unverändert. In Wasser mit gelbroter Farbe leicht löslich. Die wäßr. Lösung reagiert neutral. Mit Bromwasserstoffsäure entsteht trans-$[Cr\,en_2(O_2H_4)_2]Br_3$. — $[Cr\,en_2(OH_2)(OH)]I_2$. *B.* Aus einer wäßr. Lösung des entsprechenden Bromids durch KI (P., *Z. a. Ch.* **58**, 255). Auf Zusatz von KI zur konz. wäßr. Lösung von trans-$[Cr\,en_2(OH_2)_2]Cl_3$ (P., *Z. a. Ch.* **58**, 232, 250). Fleischfarbene Blättchen. In Wasser sehr wenig löslich. — $[Cr\,en_2(OH_2)(OH)]S_2O_6$. Fleischfarbene Krystalle. Ziemlich löslich in Wasser (P., *Z. a. Ch.* **58**, 256). ● ● — ● Diaquodiäthylendiaminchromisalze $[Cr\,en_2(OH_2)_2]Ac_3$ und Dibisaquodiäthylendiaminchromisalze $[Cr\,en_2(O_2H_4)_2]Ac_3$. Zur Stereoisomerie derselben vgl. PFEIFFER, *Z. a. Ch.* **56**, 261. — a) cis-Reihe, 1.2-Salze $\left[{en \atop en}Cr{O_2H_4 \atop O_2H_4}\right]Ac_3$. $[Cr\,en_2(O_2H_4)_2]Cl_3$. *B.* Man verreibt cis-$[Cr\,en_2(OH_2)(OH)]S_2O_6$ mit konz. Salzsäure (P., *Z. a. Ch.* **58**, 240). Über Bildung durch Umlagerung aus trans-$[Cr\,en_2(OH_2)_2]Cl_3$ s. P., *Z. a. Ch.* **56**, 267; **58**, 250. Orangerote Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser mit Orangefarbe und saurer Reaktion (P., *Z. a. Ch.* **58**, 240). — $[Cr\,en_2(O_2H_4)_2]Br_3$. *B.* Durch Überschichten von cis-$[Cr\,en_2(O_2H_4)(OH)]Br_2$ mit konz. Bromwasserstoffsäure (P., *B.* **40**, 3836; *Z. a. Ch.* **58**, 229). Eine wäßr. Lösung entsteht bei der Einw. von Wasser auf cis-$[Cr\,en_2Br_2]Br$ und auf cis-$[Cr\,en_2(O_2H_4)Br]Br_2$ (P., *B.* **40**, 3832, 3838; *Z. a. Ch.* **56**, 264; **58**, 229). Orangerote Tafeln. Verliert über P_2O_5 kein Wasser; sehr leicht löslich in Wasser mit orangegelber Farbe und saurer Reaktion (P., *B.* **40**, 3836). Geht, trocken auf 100—120° erhitzt, in cis-$[Cr\,en_2Br_2]Br$ über; gibt mit wäßr. Bromwasserstoffsäure beim einwöchigen Stehen cis-$[Cr\,en_2(O_2H_4)Br]Br_2$, beim Eindampfen cis-$[Cr\,en_2Br_2]Br$ (P., *B.* **40**, 3836). Bei ca. 2-wöchigem Stehen der wäßr. Lösung neben rauchender Bromwasserstoffsäure entsteht unter Umlagerung trans-$[Cr\,en_2Br_2]Br + HBr + 2H_2O$ (P., *Z. a. Ch.* **58**, 242). Liefert bei der Einw. von Pyridin cis-$[Cr\,en_2(O_2H_4)(OH)]Br_2$ (P., *B.* **40**, 3830, 3835). — $[Cr\,en_2(O_2H_4)_2][Cr(C_2O_4)_3] + 7H_2O$. Violettbraune Blättchen. Gibt über P_2O_5 $7H_2O$ ab. Schwer löslich in Wasser (P., *Z. a. Ch.* **58**, 243). — $[Cr\,en_2(O_2H_4)_2][Cr(SCN)_6] + H_2O$. Erdbeerfarbiges Pulver. Gibt über P_2O_5 Wasser unter Zersetzung ab (P., *Z. a. Ch.* **58**, 242). — b) trans-Reihe, 1.6-Salze $\left[{en \atop H_2O}Cr{OH_2 \atop en}\right]Ac_3$ und $\left[{en \atop H_4O_2}Cr{O_2H_4 \atop en}\right]Ac_3$. $[Cr\,en_2(OH_2)_2]Cl_3$. *B.* Man verreibt trans-$[Cr\,en_2(OH)_2(OH)]Br_2$ mit konz. Salzsäure, fällt das Reaktionsprodukt mit Salzsäure um und wäscht die erhaltenen Krystalle (saures Chlorid?) mit Alkohol (P., *Z. a. Ch.* **58**, 249). Orangebraunes Pulver. In Wasser leicht löslich mit Orangefarbe und saurer Reaktion; aus der Lösung fällt KI trans-$[Cr\,en_2(OH_2)(OH)]I_2$ (P., *Z. a. Ch.* **58**, 232, 249). Geht beim Erwärmen in festem Zustand oder beim Eindampfen in salzsaurer Lösung in trans-$[Cr\,en_2Cl_2]Cl$ über (P., *Z. a. Ch.* **56**, 263; **58**, 250). Läßt man die wäßr. Lösung $2^1/_2$ Tage stehen oder kocht sie einigemal auf, so erfolgt Umlagerung und man erhält beim darauffolgenden Eindampfen mit Salzsäure nun cis-Dichlorosalz (P., *Z. a. Ch.* **56**, 267; **58**, 250; vgl. P., *B.* **37**, 4284). — $[Cr\,en_2(OH_2)_2]Br_3$. *B.* Aus dem wasserreicheren Salz (s. u.) beim Stehen über P_2O_5 oder durch Behandlung mit Alkohol (P., *Z. a. Ch.* **58**, 231, 252). Hellrötlichbraunes Pulver. — $[Cr\,en_2(O_2H_4)_2]Br_3$ oder $[Cr\,en_2(OH_2)_2]Br_3 + 2H_2O$. *B.* Man verreibt trans-$[Cr\,en_2(OH_2)(OH)]Br_2$ mit konz. Bromwasserstoffsäure (P., *Z. a. Ch.* **58**, 251). Eine wäßr. Lösung entsteht bei der Einw. von Wasser auf trans-$[Cr\,en_2Br_2]Br$ (P., *Z. a. Ch.* **56**, 264, 288; **58**, 231, 254). Orangebraune Nadeln. Leicht löslich in Wasser mit Orangefarbe und saurer Reaktion; gibt über P_2O_5 oder bei Behandlung mit Alkohol $2H_2O$ ab (P., *Z. a. Ch.* **58**, 252). Beim Erhitzen des trocknen Salzes auf 100° bis 120° entsteht ein Gemenge von cis- und trans-$[Cr\,en_2Br_2]Br$; beim Eindampfen mit wäßr. Bromwasserstoffsäure entsteht trans-$[Cr\,en_2Br_2]Br$ (P., *Z. a. Ch.* **58**, 238, 253). Gibt bei der Einw. von Pyridin trans-$[Cr\,en_2(OH_2)(OH)]Br_2$ (P., *Z. a. Ch.* **56**, 265; **58**, 231, 232, 254). ● ●

● Tetraäthylendiamindioldichromisalze $[Cr_2en_4(OH)_2]Ac_4$ = $\left[en_2Cr{HO \atop HO}Cr\,en_2\right]Ac_4$. Zur Formulierung vgl. PFEIFFER, *Z. a. Ch.* **56**, 274; **58**, 275,

276. — $[Cr_2 en_4(OH)_2]Br_4 + 2^1/_2 H_2O$. *B.* Durch Erhitzen von cis-$[Cr en_2(O_2H_4)(OH)]Br_2$ auf 100—120° (P., *Z. a. Ch.* **56**, 273; **58**, 281). Aus cis-$[Cr en_2(O_2H_4)Br]Br_2$ oder cis-$[Cr en_2(O_2H_4)_2]Br_3$ in Wasser durch Pyridin im Laufe mehrerer Tage (P., *Z. a. Ch.* **58**, 273, 280). Blauviolette Krystalle. In Wasser rotviolett mit neutraler Reaktion löslich; konz. Säuren verursachen in dieser Lösung zunächst keine Veränderung; beim längeren Stehen oder Erhitzen mit konz. Chlorwasserstoffsäure entsteht cis-$[Cr en_2Cl_2]Cl$ (P., *Z. a. Ch.* **58**, 281, 283). — $[Cr_2 en_4(OH)_2]I_4 + 2^1/_2 H_2O$. Blauviolette Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser mit rotvioletter Farbe (P., *Z. a. Ch.* **58**, 285). ● ●

$[Cr en_3][Cr(CN)_6] + 2 H_2O$ s. S. 234. — $[Cr en_3][Cr(C_2O_4)_3] + aq$ s. S. 234. — 1 Cr^III: 1½ en usw.
$[Cr en_3][Cr(SCN)_6]$ s. S. 235. — $[Cr en_2Cl_2][Cr en(C_2O_4)_2]$ s. S. 235. — $[Cr en_2(C_2O_4)][Cr en(C_2O_4)_2 + aq$ s. S. 236. — $2 [Cr(NH_3)_2(SCN)_4]H + 3 en$ (?) (NORDENSKJÖLD, *Z. a. Ch.* **1**, 135; vgl. WERNER, RICHTER, *Z. a. Ch.* **15**, 250; *Gmel.-Kraut* **3**, Abt. **1**, 589). — $[Cr en_2(SCN)_2]_3[Cr(SCN)_6]$ (cis- und trans-Form) s. S. 237. — ● Hexa-äthylendiaminhexoltetrachromisalze $[Cr_4 en_6(OH)_6]Ac_6 = \left[Cr\left(\begin{smallmatrix}HO\\HO\end{smallmatrix} Cr\, en_2\right)_3\right]Ac_6$. — $[Cr_4 en_6(OH)_6]Cl_6 + 6 H_2O$. *B.* Durch Erwärmen von partiell entwässertem Chromalaun mit Äthylendiaminhydrat entsteht das entsprechende Sulfat neben Triäthylendiaminchromisulfat, das man nebst Kaliumsulfat durch Lösen in Wasser entfernt; man behandelt das Sulfat mit Salzsäure (PFEIFFER, *Z. a. Ch.* **58**, 286, 287; vgl. P., *Z. a. Ch.* **29**, 131; **58**, 277 Anm.). Rote Nädelchen. In Wasser leicht löslich; liefert bei längerer Einw. von konz. Salzsäure cis-$[Cr en_2Cl_2]Cl$ (P., *Z. a. Ch.* **58**, 288, 289). — $[Cr_4 en_6(OH)_6]Br_6 + 4 H_2O$. Rote Nädelchen. In Wasser leicht löslich (P., *Z. a. Ch.* **58**, 290; vgl. P., *Z. a. Ch.* **29**, 131; **58**, 277 Anm.). — $[Cr_4 en_6(OH)_6]I_6 + 4 H_2O$. Rote Nädelchen. Schwer löslich in Wasser (P., *Z. a. Ch.* **58**, 292). — $[Cr_4 en_6(OH)_6]I_6 + 2 HgI_2 + 8 H_2O$. Blaßrötlichgelber Niederschlag. Unlöslich in Wasser (P., *Z. a. Ch.* **58**, 293). — $[Cr_4 en_6(OH)_6](SO_4)_3 + 10 H_2O$. Rote Nädelchen. Fast unlöslich in Wasser (P., *Z. a. Ch.* **58**, 286, 295). — $[Cr_4 en_6(OH)_6](S_2O_6)_3 + 7 H_2O$. Rote Nadeln. In Wasser sehr wenig löslich (P., *Z. a. Ch.* **58**, 295). — $[Cr_4 en_6(OH)_6](CrO_4)_3 + 5 H_2O$. Bräunlichroter Niederschlag. In Wasser sehr wenig löslich (P., *Z. a. Ch.* **58**, 296). — $[Cr_4 en_6(OH)_6](NO_3)_6 + 6 H_2O$. Rote Nädelchen. In Wasser leicht löslich (P., *Z. a. Ch.* **58**, 294). — $[Cr_4 en_6(OH)_6](SCN)_6 + H_2O$. Rote Nadeln. In Wasser schwer löslich (P., *Z. a. Ch.* **58**, 293; vgl. P., *Z. a. Ch.* **29**, 133; **58**, 277 Anm.). ● ● — $[Cr en_2(O_2H_4)Br]_3[Cr(SCN)_6]_2 + 2 H_2O$ s. S. 237. — $[Cr en_2(C_2O_4)][Cr(O_2H_4)_2(C_2O_4)_2]$ oder $[Cr en_2(C_2O_4)][Cr(OH_2)_2(C_2O_4)_2] + 2 H_2O$ s. S. 236. — $[Cr en_2(O_2H_4)_2][Cr(C_2O_4)_3] + 7 H_2O$ s. S. 238. — $[Cr en_2(O_2H_4)_2][Cr(SCN)_6] + H_2O$ s. S. 238. — $2 [Cr(NH_3)_2(OH_2)(SCN)_3] + en$ (?)[1]) (NORDENSKJÖLD, *Z. a. Ch.* **1**, 140; vgl. WERNER, RICHTER, *Z. a. Ch.* **15**, 273, 275).

$[Cr en(C_2O_4)_2]K + KI + 2 H_2O$. *B.* Man überschichtet Kaliumchromioxalat $[Cr(C_2O_4)_3]K_3 + 3 H_2O$ mit wäßr. Äthylendiaminlösung, erhitzt bis zum Sieden, filtriert von ausgeschiedenem Niederschlag und sättigt das Filtrat mit KI; nach kurzer Zeit entsteht ein violettroter Niederschlag, der aus wäßr. Lösung mit KI umgefällt und aus wenig Wasser von 70° umkrystallisiert wird (SCHWARZ, Inaug.-Dissertation [Zürich 1903]). Man schüttelt $[Cr en_2(C_2O_4)][Cr en(C_2O_4)_2]$ (S. 236) mit einer konz. KI-Lösung und läßt das Filtrat krystallisieren (PFEIFFER, *A.* **342**, 294). Violettrote Krystalle. Leicht löslich in 4 Tln. Wasser von 13°, unlöslich in Alkohol und Äther (SCH.). — $[Cr en_2Br_2]Br + HgBr_2$ s. S. 236. — $[Cr en_2I_2]I + HgI_2$ s. S. 236. — $[Cr en_2(SCN)_2]I + HgI_2$ s. S. 237. — $[Cr_4 en_6(OH)_6]I_6 + 2 HgI_2 + 8 H_2O$ s. o. — $[Cr en_2Cl_2]Cl + SbCl_5$ s. S. 235. (Cr + K usw.)

$[Mo(SCN)_6](enH)_3 + H_2O$ (?) (vgl.: MAAS, SAND, *B.* **41**, 1509, 1861, 3368; ROSENHEIM, *B.* **42**, 150). Gelbe Prismen. F: 128° (Zers.) (M., S., *B.* **41**, 1509). — $[Mo(SCN)_6](enH)_3 + H_2O + 2 en$ (?) (vgl.: MAAS, SAND, *B.* **40**, 4511; **41**, 1509, 1861, 3368; ROSENHEIM, *B.* **42**, 150). Gelbe Blättchen (M., S., *B.* **40**, 4511). *Mo*

$[(UO_2)Cl_4]enH_2 + 2 H_2O$. Gelbe hygroskopische, prismatische Krystalle. F: 219° (unscharf) (GROSSMANN, SCHÜCK, *Z. a. Ch.* **50**, 26). — $[(UO_2)(SO_4)_2]enH_2 + 4 H_2O$. Hellgelbe sechsseitige Krystalle. Zersetzungspunkt 285°. In kaltem Wasser sehr wenig löslich, in absol. Alkohol unlöslich (G., SCH., *Z. a. Ch.* **50**, 30). — $[(UO_2)(NO_3)_4]enH_2 + 2 H_2O$. Vierseitige, grüngelbe, stark fluorescierende Säulen. F: 215° (unscharf) (G., SCH., *Z. a. Ch.* **50**, 30). *U*

$[Mn(SO_4)_2]enH_2 + 4 H_2O$. Schwach rosagefärbte Krystalle (GROSSMANN, SCHÜCK, *Z. a. Ch.* **50**, 27). Triklin pinakoidal (STEINMETZ, *Z. a. Ch.* **50**, 27; ROSICKÝ, *Z. Kr.* **46**, *Mn*

[1]) **Zur Konstitution dieses Salzes vgl. die nach dem für die 4. Auflage geltenden Literatur-Schlußtermin (1. I. 1910) erschienene Abhandlung von WERNER, *B.* 49, 1539.**

357, 361). D: 1,941 (R.). — $[Mn(SCN)_4]enH_2 + 2H_2O$. Platten (aus Wasser). F: 186° (G., SCH., *Z. a. Ch.* **50**, 22).

Fe $[Fe(SO_4)_2]enH_2 + 4H_2O$. Hellgrüne tafelförmige Krystalle (GROSSMANN, SCHÜCK, *Z. a. Ch.* **50**, 26). Triklin pinakoidal (STEINMETZ, *Z. a. Ch.* **50**, 26; ROSICKÝ, *Z. Kr.* **46**, 357, 358). D: 1,987 (R.). — $[Fe(SCN)_4]enH_2 + 4H_2O$. Bräunliche Nadeln. F: 105°. Wird durch Oxydation an der Luft schnell schwarz (G., SCH., *Z. a. Ch.* **50**, 23).

Co $[Co\,en_3]SO_4$. *B.* Bei Zusatz von Äthylendiamin zu einer $CoSO_4$-Lösung (WERNER,
Co^{II} *Z. a. Ch.* **21**, 229). Gelblich-fleischfarbener Niederschlag. In Wasser schwer löslich. — $CoCl_2 + 2en + 4HCl$. Blaue Tafeln (KURNAKOW, *Z. a. Ch.* **17**, 215). — $CoCrO_4 + 2en = [Co\,en_2]CrO_4$. Goldgelbe Nadeln (PARRAVANO, PASTA, *G.* **37** II, 259). — ● $[CoCl_4]enH_2 + 6H_2O$. Hellgrüne Nadeln. F: 254° (GROSSMANN, SCHÜCK, *Z. a. Ch.* **50**, 24). — $[CoBr_4]enH_2 + 2H_2O$. Hellblaue verwitternde Nadeln. Zersetzt sich in wäßr. Lösung (G., SCH.). — $[Co(SO_4)_2]enH_2 + 4H_2O$. Hellrosafarbene Krystalle (G., SCH.). Triklin (STEINMETZ, *Z. a. Ch.* **50**, 27). — $[Co(SCN)_4]enH_2 + 2H_2O$. Dunkelblaue Nadeln. F: 82° (G., SCH.). ● ●

$1\,Co^{III}$: 3 en ● Triäthylendiaminkobaltisalze, „Äthylendiaminluteokobaltsalze" $[Co\,en_3]Ac_3$. Elektrische Leitfähigkeit: WERNER, HERTY, *Ph. Ch.* **38**, 337. — $[Co\,en_3]Cl_3 + 3H_2O$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von 5 g $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ mit 40 ccm Wasser und 5—8 g Äthylendiaminhydrat; man fällt mit absol. Alkohol (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **39**, 8). Bei längerem Stehenlassen einer oxydierten Kobaltochloridlösung in wäßr. Äthylendiamin (Jö.). Gelbbraune Krystalle (aus Wasser) (Jö.). Ditrigonal skalenoedrisch (JÄGER, *Z. Kr.* **39**, 546). Verliert alles H_2O bei 100° (Jö.). F: 256° (GROSSMANN, SCHÜCK, *B.* **39**, 1899). D^{17}: 1,542 (JÄ.). Löst sich sehr leicht in Wasser mit intensiv gelbbrauner Farbe (Jö.). Wird durch Kochen mit Natronlauge und ebenso durch salpetrige Säure nicht angegriffen; Schwefelammonium bewirkt erst nach einiger Zeit eine Fällung; frisch gefälltes Silberoxyd bewirkt die Bildung eines stark alkalisch reagierenden Hydroxyds (Jö.). Geht durch Abdampfen mit verd. Salpetersäure in das entsprechende Nitrat über (Jö.). — $2[Co\,en_3]Cl_3 + CuCl_2 + 2H_2O$. Gelbbraune Prismen (KURNAKOW, *Z. a. Ch.* **17**, 225, 226). — $[Co\,en_3]Cl_3 + CuCl_2 + H_2O$. Gelbbraune Tafeln (KU., *Z. a. Ch.* **17**, 225). — $2[Co\,en_3]Cl_3 + CoCl_2 + 4H_2O$. Smaragdgrüne Nadeln oder Prismen (WERNER, BRÄUNLICH, *Z. a. Ch.* **22**, 155). — $[Co\,en_3]Cl_3 + CoCl_2 + 5H_2O$. Grüne Nadeln (KU., *Z. a. Ch.* **17**, 223). — $2[Co\,en_3]Cl_3 + 3PtCl_2$. Rotbraune Tafeln (aus heißer verd. Salzsäure). F: 63°. Unlöslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser (Jö., *J. pr.* [2] **39**, 13). — $2[Co\,en_3]Cl_3 + 3PtCl_4 + 12H_2O$. Ledergelber krystallinischer Niederschlag, aus mikroskopischen Tafeln und Prismen bestehend. Verliert bei 100° alles Wasser. Unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. Löslich in verd. Salzsäure (Jö., *J. pr.* [2] **39**, 10, 12). — $[Co\,en_3]Br_3 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln. F: 271° (Zers.). Leicht löslich in Wasser (GROSSMANN, SCHÜCK, *B.* **39**, 1899). — $[Co\,en_3]Br_3 + 3H_2O$. Gelbe Nädelchen. Verliert bei 100° das Wasser. 2 ccm einer bei 16° gesättigten wäßr. Lösung enthalten 0,0866 g wasserfreies Salz (PFEIFFER, GASSMANN, *A.* **346**, 59; vgl. P., *Z. a. Ch.* **58**, 299). — $[Co\,en_3]I_3 + H_2O$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). Verliert bei 100° das Wasser. 2 ccm einer bei 16° gesättigten wäßr. Lösung enthalten 0,0507 g wasserfreies Salz (P., GA., *A.* **346**, 60; vgl. P., *Z. a. Ch.* **58**, 299). — $[Co\,en_3]I_3 + 2I_2$. Schwarze tafel- oder nadelförmige Krystalle (aus Wasser). Löslich in Alkohol und Pyridin mit gelber Farbe. Zersetzt sich beim Kochen mit Säuren (P., TILGNER, *Z. a. Ch.* **58**, 440). — $[Co\,en_3](NO_3)_3$. Orange- bis blutrote Krystalle (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **39**, 14). Rhombisch bipyramidal (JÄGER, *Z. Kr.* **39**, 548). D^{17}: 1,694 (JÄ.). Leicht löslich in Wasser, schwerer in verd. Salpetersäure (Jö.). — $[Co\,en_3](SCN)_3$. Glänzende dunkelgelbe Krystalle (aus Wasser). F: 211° (GROSSMANN, SCHÜCK, *B.* **39**, 1898). 2 ccm einer bei 16° gesättigten wäßr. Lösung enthalten 0,0406 g Salz (PFEIFFER, GASSMANN, *A.* **346**, 61). — $[Co\,en_3][Cr(CN)_6] + 2H_2O$. Dunkelgelbe Nadeln. Verliert das Wasser bei 100° (P., HAIMANN, *A.* **346**, 75). — $[Co\,en_3][Cr(C_2O_4)_3] + 6H_2O$. Braune Krystalle (P., TRIESCHMANN, *A.* **346**, 54). — $[Co\,en_3][Co(C_2O_4)_3] + aq$. Grüner krystallinischer Niederschlag (P., TR., *A.* **346**, 58). ● ●

$1\,Co^{III}$: 2 en ● Dichlorodiäthylendiaminkobaltisalze $[Co\,en_2Cl_2]Ac$. Zur Stereoisomerie derselben vgl. WERNER, *Z. a. Ch.* **3**, 299; *B.* **34**, 1705. Elektrische Leitfähigkeit: WERNER, HERTY, *Ph. Ch.* **38**, 341, 343. — a) cis-Reihe, 1.2-Salze, „Äthylendiamindichlorovioleokobaltsalze" $\left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Co\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right]Ac$. $[Co\,en_2Cl_2]Cl$. *B.* Man dampft eine Lösung von 5 g bei 100° getrocknetem trans-$[Co\,en_2Cl_2]Cl$ in 50 ccm Wasser auf dem Wasserbade zur Trockne, erhitzt den Rückstand auf 102—103° und löst dann mit wenig kaltem Wasser, noch vorhandenes nicht umgelagertes trans-$[Co\,en_2Cl_2]Cl$ heraus; das so gewonnene, amorphe wasserhaltige Salz (s. u.), löst man in Wasser und fällt mit Alkohol + Äther (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **41**, 448). Violette Nadeln. Zeigt Dichroismus rosenrot-blauviolett. Beim Verdampfen der Lösung in verd. Salzsäure entsteht trans-$[Co\,en_2Cl_2]Cl$. — $[Co\,en_2Cl_2]Cl + H_2O$. Violetter

amorpher Niederschlag. Verliert bei 100° allmählich das Wasser, nimmt es aber an feuchter Luft wieder auf. 1 Tl. löst sich in ca. 25 Tln. kalten Wassers. In Alkohol unlöslich (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **41**, 449). — $[Co\,en_2Cl_2]Cl + HgCl_2$. Violetter schuppiger Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend (J., *J. pr.* [2] **41**, 452). — $2\,[Co\,en_2Cl_2]Cl + PtCl_2$. Glänzender violetter Niederschlag, aus mikroskopischen Tafeln bestehend (J., *J. pr.* [2] **41**, 451). — $2\,[Co\,en_2Cl_2]Cl + PtCl_4$. Violetter krystallinischer Niederschlag (J., *J. pr.* [2] **41**, 450). — $[Co\,en_2Cl_2]_2S_2O_6$. Violetter Niederschlag, aus mikroskopischen Prismen bestehend. Fast unlöslich in kaltem Wasser (J., *J. pr.* [2] **41**, 453). — $[Co\,en_2Cl_2]NO_3$. Glänzender violetter Niederschlag, aus mikroskopischen Prismen bestehend (J., *J. pr.* [2] **41**, 452). — b) trans-Reihe, 1.6-Salze, „Äthylendiamindichloropraseokobaltsalze" $\left[\begin{smallmatrix}en & & Cl\\ & Co & \\ Cl & & en\end{smallmatrix}\right]Ac$.

$[Co\,en_2Cl_2]Cl$. *B.* Man leitet durch ein Gemisch von 600 g 10%igem Äthylendiamin, 500 g Wasser und 160 g $CoCl_2 + 6H_2O$ während 6 Stunden einen kräftigen Luftstrom, gibt dann 350 ccm konz. Salzsäure hinzu und dampft auf die Hälfte ein (WERNER, *B.* **34**, 1733; vgl. JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **39**, 16; W., BRÄUNLICH, *Z. a. Ch.* **22**, 123); das nach einigen Stunden (W.) abgeschiedene saure Chlorid $[Co\,en_2Cl_2]Cl + HCl + 2H_2O$ (s. u.) wird abgesaugt, erst mit Salzsäure, dann mit Äther-Alkohol und zuletzt mit absol. Äther gewaschen, wobei Salzsäure und Wasser fortgehen (J., *J. pr.* [2] **39**, 16). Aus cis-$[Co\,en_2Cl_2]Cl$ durch Verdampfen seiner Lösung in verd. Salzsäure (J., *J. pr.* [2] **41**, 449). Chromgrüne Krystalle. Löslich in 3—4 Tln. Wasser, unlöslich in absol. Alkohol (J., *J. pr.* [2] **39**, 17). Die wäßr. Lösung wird beim längeren Stehen oder Erhitzen auf 100° dunkelviolett unter Umwandlung in cis-$[Co\,en_2Cl_2]Cl$ (J., *J. pr.* [2] **39**, 17, 18; **41**, 448). Natronlauge ändert die grüne Farbe der Lösung in violettrot, scheidet aber erst bei sehr langem Erhitzen etwas Kobalthydroxyd ab. Durch $AgNO_3$ wird in der Kälte aus der frisch bereiteten Lösung nur $^1/_3$ des Chlors als AgCl gefällt; beim Schütteln der wäßr. Lösung von $[Co\,en_2Cl_2]Cl$ mit frisch gefälltem Silberoxyd wird alles Chlor als AgCl abgeschieden unter Bildung einer carmoisinroten, stark basischen Lösung (J., *J. pr.* [2] **39**, 19, 20). — $[Co\,en_2Cl_2]Cl + HCl + 2\,H_2O$. Große, dunkelgrasgrüne, dichroitische Tafeln. Leicht löslich in Wasser. Unlöslich in konz. Salzsäure. Verliert beim Behandeln mit Ätheralkohol, schneller mit absol. Alkohol und beim Erhitzen auf 100° Salzsäure und Wasser. Durch $AgNO_3$ wird die Hälfte des Chlors als AgCl gefällt (J., *J. pr.* [2] **39**, 24). — $[Co\,en_2Cl_2]Cl + HgCl_2$. Malachitgrüner krystallinischer Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Löst sich in kochender verd. Salzsäure mit schwarzvioletter Farbe und krystallisiert beim Erkalten in dunkelgrünen Krystallen (J., *J. pr.* [2] **39**, 21). — $[Co\,en_2Cl_2]Cl + SbCl_5$. Grünes mikrokrystallines Pulver. Unlöslich in Wasser (PFEIFFER, TAPUACH, *Z. a. Ch.* **49**, 438). — $2\,[Co\,en_2Cl_2]Cl + PtCl_2$. Dunkelgrüner Niederschlag, aus glänzenden mikroskopischen Tafeln bestehend (J., *J. pr.* [2] **41**, 440). — $2\,[Co\,en_2Cl_2]Cl + PtCl_4$. Hellgrüner Niederschlag, aus mikroskopischen Blättchen bestehend. Unlöslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser (J., *J. pr.* [2] **39**, 22). — $[Co\,en_2Cl_2]Br$ (über KOH). Mattgrünes Pulver (J., *J. pr.* [2] **41**, 441). — $[Co\,en_2Cl_2]_2S_2O_6$. Grüne Nadeln. Nicht ganz so schwer löslich wie das entsprechende cis-Dithionat (J., *J. pr.* [2] **39**, 19; **41**, 440). — $[Co\,en_2Cl_2]NO_3$. Smaragdgrüne, dünne, mikroskopische Tafeln. In Wasser viel schwerer löslich als das Chlorid (J., *J. pr.* [2] **39**, 23). — $[Co\,en_2Cl_2]SCN$. Smaragdgrüne, mikroskopische, sechsseitige Platten (aus Wasser) (WERNER, BRÄUNLICH, *Z. a. Ch.* **22**, 153). — $[Co\,en_2Cl_2][Cr\,en(C_2O_4)_2]$. *B.* Aus trans-$[Co\,en_2Cl_2]Cl$ und $[Cr\,en(C_2O_4)_2]K + KI + 2H_2O$ (S. 239) in Wasser (PFEIFFER, *A.* **342**, 304). Violette Blättchen. Bei Behandlung mit KI-Lösung entstehen trans-$[Co\,en_2Cl_2]I$ und $[Cr\,en(C_2O_4)_2]K + KI + 2H_2O$. ● ● — ● Dibromodiäthylendiaminkobaltisalze $[Co\,en_2Br_2]Ac$. Elektrische Leitfähigkeit: PETERSEN, *Ph. Ch.* **22**, 418; vgl. WERNER, HERTY, *Ph. Ch.* **38**, 331. — a) cis-Form, 1.2-Salz, „Äthylendiamindibromovioleokobaltsalz" $[Co\,en_2Br_2]Br = \left[\begin{smallmatrix}en & & Br\\ & Co & \\ en & & Br\end{smallmatrix}\right]Br$. *B.* Entsteht durch wiederholtes Eindampfen der wäßr. Lösung von trans-$[Co\,en_2Br_2]Br$ (GERB, Ж. **37**, 43; *C.* **1905** I, 1310). Violettschwarze Krystalle. Löslich in 250 Tln. kaltem Wasser. — b) trans-Reihe, 1.6-Salze, „Äthylendiamindibromopraseokobaltsalze" $\left[\begin{smallmatrix}en & & Br\\ & Co & \\ Br & & en\end{smallmatrix}\right]Ac$. $2\,[Co\,en_2Br_2]Cl + PtCl_4 + 3H_2O$. Lange, glänzende, gelbgrüne Nadeln. Verliert das Wasser bei 100° oder beim Stehen über H_2SO_4 (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **41**, 446). — $[Co\,en_2Br_2]Br$ (bei 100°). *B.* Durch zweimaliges Eindampfen von trans-$[Co\,en_2Cl_2]Cl$ mit dem 5-fachen Gewicht konz. Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbade und Trocknen des Rückstandes bei 100° oder besser durch Zerreiben von trans-$[Co\,en_2Cl_2]Cl$ mit frisch gefälltem Silberoxyd und Wasser, Versetzen des roten Filtrats mit konz. Bromwasserstoffsäure, Eindampfen zur Trockne und Trocknen des zerriebenen Rückstandes während 24 Stunden bei 102—105° (J., *J. pr.* [2] **41**, 442). Zeisiggrüne Krystalle. Löst sich in etwa 25 Tln. kalten Wassers. Unlöslich in absol. Alkohol. Die wäßr. gelbgrüne Lösung wird beim Erwärmen bis zum Sieden tiefrot. — $[Co\,en_2Br_2]Br + HBr + 2\,H_2O$. Breite, glänzende, smaragdgrüne Blätter. Gibt an Wasser sofort HBr

Siehe Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 232.

ab (J.). — $[Co\,en_2Br_2]Br + HgBr_2$. Körnig-krystallinischer hellgelbgrüner Niederschlag (J.). — $2[Co\,en_2Br_2]Br + PtBr_4$. Braungelber krystallinischer Niederschlag (J.). — $[Co\,en_2Br_2]_2S_2O_6$. Grasgrüne glänzende Blätter. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (J.). — $[Co\,en_2Br_2]NO_3$. Glänzende, grüne, mikroskopische Tafeln. In kaltem Wasser schwer löslich (J.). — $[Co\,en_2Br_2]SCN + H_2O$. Grüner krystallinischer Niederschlag (GROSSMANN, SCHÜCK, *B.* **39**, 1900). ● ● — ● Dinitritodiäthylendiaminkobaltisalze $[Co\,en_2(O\cdot NO)_2]Ac$. Zur Konstitution und Konfiguration derselben vgl. WERNER, *B.* **40**, 769. — a) cis-Reihe, 1.2-Salze $\left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Co\begin{matrix}O\cdot NO\\O\cdot NO\end{matrix}\right]Ac$. $[Co\,en_2(O\cdot NO)_2]Br$. *B.* Aus cis-$[Co\,en_2(OH_2)OH]Br_2$ (S. 245) oder besser aus cis-$[Co\,en_2(OH_2)_2]Br_3$ (S. 246) mit $NaNO_2$ in essigsaurer Lösung (W., *B.* **40**, 780). Braunrote Krystalle (aus Wasser + KBr). Ziemlich schwer löslich in Wasser. Geht beim Stehen in cis-Dinitrodiäthylendiaminkobaltibromid $[Co\,en_2(NO_2)_2]Br$ über. Wird durch Halogenwasserstoffsäuren momentan unter Entwicklung von salpetriger Säure in cis-Diaquodiäthylendiaminkobaltisalz verwandelt. — $[Co\,en_2(O\cdot NO)_2]I$. Mikrokrystallinischer brauner Niederschlag. Schwer löslich in kaltem Wasser (W.). — $[Co\,en_2(O\cdot NO)_2]_2S_2O_6$. Braune Nädelchen. Fast unlöslich in Wasser (W.). — $[Co\,en_2(O\cdot NO)_2]NO_3$. Rotbraune Krystalle (W.). — b) trans-Reihe, 1.6-Salze $\left[\begin{matrix}en\\ON\cdot O\end{matrix}Co\begin{matrix}O\cdot NO\\en\end{matrix}\right]Ac$. $[Co\,en_2(O\cdot NO)_2]Cl$. *B.* Aus trans-$[Co\,en_2(OH_2)(OH)]Cl_2$ (S. 245) oder aus trans-$[Co\,en_2(OH_2)_2]Cl_3$ (S. 246) und $NaNO_2$ in Essigsäure (W., *B.* **40**, 782). Gelbrotes Krystallpulver. In Wasser leicht löslich. Geht beim Stehen in trans-Dinitrodiäthylendiaminkobaltichlorid $[Co\,en_2(NO_2)_2]Cl$ über. Mineralsäuren liefern sofort unter Entwicklung von salpetriger Säure trans-Diaquodiäthylendiaminkobaltisalz. — $[Co\,en_2(O\cdot NO)_2]Br + H_2O$. Gelbrote Nadeln (W.). — $[Co\,en_2(O\cdot NO)_2]I$. Bräunlichrote Krystallnadeln (W.). — $[Co\,en_2(O\cdot NO)_2]_2S_2O_6$. Ziegelrote nadelige Krystalle. Sehr wenig löslich in Wasser (W.). — $[Co\,en_2(O\cdot NO)_2]NO_3$. Dunkelbraunrote Kryställchen (W.). — $[Co\,en_2(O\cdot NO)_2]SCN$. Gelbrote Nadeln (W.). ● ● — ● Chloronitrodiäthylendiaminkobaltisalze $[Co\,en_2Cl(NO_2)]Ac$. Zur Konstitution und Konfiguration derselben vgl. WERNER, *B.* **34**, 1707, 1712, 1717; **40**, 770). — a) cis-Reihe, 1.2-Salze $\left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Co\begin{matrix}Cl\\NO_2\end{matrix}\right]Ac$. $[Co\,en_2Cl(NO_2)]Cl$. *B.* Man überschichtet 50 g vollkommen neutrales trans-$[Co\,en_2Cl_2]Cl$ mit 125 g kaltem Wasser und rührt in der gebildeten Lösung mit Natriumnitrit-Stangen so lange herum, bis sie zu einem hellroten Brei von cis-$[Co\,en_2Cl(NO_2)]Cl$ und cis-$[Co\,en_2Cl(NO_2)]NO_2$ erstarrt ist; man filtriert das Salzgemisch ab und zerreibt es mit konz. Salzsäure (W., *B.* **34**, 1734; W., GERB, *B.* **34**, 1739). Blaßrote Nadeln (aus Wasser + Salzsäure). 1 Tl. löst sich in etwa 20 Tln. Wasser von 12° (W., G.). Geht mit konz. Salzsäure in der Kälte nach einigem Stehen, in der Wärme sofort in trans-$[Co\,en_2Cl_2]Cl$ über (W., G.). — $[Co\,en_2Cl(NO_2)]Br$. Rote Krystalle. Schwer löslich (W., G.; G., Ж. **37**, 68; *C.* **1905** I, 1311). — $[Co\,en_2Cl(NO_2)]I$. Roter krystallinischer Niederschlag. Fast unlöslich in kaltem Wasser (W., G.). — $[Co\,en_2Cl(NO_2)]SO_4H$. Ziegelrotes Pulver. Fast unlöslich in kaltem Wasser (W., G.). — $[Co\,en_2Cl(NO_2)]O\cdot NO$. Rote Krystalle. Löslich in kaltem Wasser. Beim Erwärmen mit Wasser erfolgt Umwandlung in $[Co\,en_2(NO_2)_2]Cl$ (W., G.). — $[Co\,en_2Cl(NO_2)]NO_3$. Blaßrote Blättchen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (W., G., *B.* **34**, 1740). Beim längeren Kochen der wäßr. Lösung erfolgt Umwandlung in trans-$[Co\,en_2Cl(NO_2)]NO_3$ (W., *B.* **34**, 1734; W., G.). Gibt mit Natriumnitrit oder Silbernitrit cis-$[Co\,en_2(NO_2)_2]NO_3$ (W., G., *B.* **34**, 1744). — $[Co\,en_2Cl(NO_2)]SCN$. Dunkelziegelroter Niederschlag, aus mikroskopischen Prismen bestehend. Schwer löslich in Wasser (W., G.). Wird durch heißes Wasser in $[Co\,en_2(NO_2)(SCN)]Cl$ (S. 244) umgelagert (W., G.; G. Ж. **37**, 69; *C.* **1905** I, 1311). — b) trans-Reihe, 1.6-Salze $\left[\begin{matrix}en\\O_2N\end{matrix}Co\begin{matrix}Cl\\en\end{matrix}\right]Ac$. $[Co\,en_2Cl(NO_2)]Cl + H_2O$. Blaßrote Blättchen. Verwittert über H_2SO_4; wird bei 110° wasserfrei (W., *B.* **34**, 1737). Verändert sich nicht beim Kochen mit Salzsäure (GERB, Ж. **37**, 51). — $[Co\,en_2Cl(NO_2)]I$. Bräunlich-orange gefärbte Krystalle (W., *B.* **34**, 1736). — $[Co\,en_2Cl(NO_2)]NO_3$. *B.* Durch mehrmaliges Eindampfen von cis-$[Co\,en_2Cl(NO_2)]NO_3$ mit Wasser (W., *B.* **34**, 1734). Durch Erhitzen von trans-$[Co\,en_2(NO_2)_2]NO_3$ mit Salzsäure entsteht das saure Nitrat $Co\,en_2Cl(NO_2)]NO_3 + HNO_3$, das beim Stehen im Exsiccator in neutrales Nitrat übergeht (W., *B.* **34**, 1735). Orangebraune Krystalle. Monoklin prismatisch (JÄGER, *Z. Kr.* **39**, 565). D^{18}: 1,814 (J.). Gibt mit Natriumnitrit oder Silbernitrit trans-$[Co\,en_2(NO_2)_2]NO_3$ (W., *B.* **34**, 1707, 1714). — $[Co\,en_2Cl(NO_2)]NO_3 + HNO_3$. Rote Krystalle. Gibt beim längeren Stehen im Exsiccator HNO_3 ab. Wird durch Wasser sofort zerlegt (W., *B.* **34**, 1735). — $[Co\,en_2Cl(NO_2)]SCN$. Nadelige Krystalle. In Wasser ziemlich schwer löslich (W., *B.* **34**, 1737). ● ● — ● Dinitrodiäthylendiaminkobaltisalze $[Co\,en_2(NO_2)_2]Ac$. Existieren in einer cis- und einer trans-Form; zur Konstitution und Konfiguration vgl. WERNER, *B.* **34**, 1706; **40**, 770. *Bildungsweisen:* Die Salze der cis- und trans-Reihe bilden sich nebeneinander: durch Einw. von Äthylendiamin auf $[Co(NO_2)_6]K_3$

(W., *B.* **34**, 1706); durch Einw. von Äthylendiamin auf $[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]K$ (W., *B.* **34**, 1707); durch Einw. von Natriumnitrit auf $[Co\,en_2(NH_3)Cl]Cl_2$ (W., *B.* **34**, 1708); durch Einw. von Natriumnitrit oder Silbernitrit auf trans- sowie auf cis-$[Co\,en_2Cl_2]Cl$; im letzten Fall wiegt cis-Dinitrodiäthylendiaminkobaltisalz stark vor (W., *B.* **34**, 1706, 1717; GERB, Ж. **37**, 43; *C.* **1905** I, 1310). Salze der trans-Reihe erhält man beim Durchleiten von Luft durch eine äthylendiaminhaltige Kobaltochloridlösung, welche mit Natriumnitrit versetzt worden ist (W., *B.* **34**, 1707). cis- bezw. trans-Dinitrodiäthylendiaminkobaltisalze entstehen: durch Umwandlung der ihrer Konfiguration entsprechenden cis- bezw. trans-Dinitritodiäthylendiaminkobaltisalze $[Co\,en_2(O\cdot NO)_2]Ac$ beim Stehen, schneller beim Erwärmen oder Belichten (W., *B.* **40**, 770, 780, 782); aus den ihnen konfigurativ entsprechenden cis- bezw. trans-Chloronitrodiäthylendiaminkobaltisalzen $[Co\,en_2Cl(NO_2)]Ac$ mit Natriumnitrit oder Silbernitrit (W., *B.* **34**, 1707; W., GERB, *B.* **34**, 1741, 1744). Über Bildung von $[Co\,en_2(NO_2)_2]Cl$ durch Umlagerung von cis-$[Co\,en_2Cl(NO_2)]O\cdot NO$ beim Erwärmen mit Wasser s. W., GERB, *B.* **34**, 1742. — *Darst.* Man erwärmt 20 g $[Co(NO_2)_6]K_3$ mit 50 g 10%igem Äthylendiamin auf ca. 66°, filtriert und trennt cis- und trans-$[Co\,en_2(NO_2)_2]O\cdot NO$, von denen das cis-Salz in Wasser schwerer löslich ist, durch fraktionierte Krystallisation und Auslesen; die möglichst einheitlichen Fraktionen verwandelt man durch HNO_3 in wäßr. Lösung in die entsprechenden Nitrate, welche nun durch weitere fraktionierte Krystallisation rein gewonnen werden können (W., HUMPHREY, *B.* **34**, 1719, 1726; W., *B.* **40**, 266). Die Salze der cis-Reihe sind im allgemeinen dunkler gefärbt und schwerer löslich als diejenigen der trans-Reihe: W., *B.* **34**, 1708, 1715; W., H., *B.* **34**, 1726. Elektrische Leitfähigkeit der Dinitrodiäthylendiaminsalze: W., H. Über Umlagerung von trans-Salzen in cis-Salze vgl.: W., *B.* **34**, 1709; W., H., *B.* **34**, 1731. Dinitrodiäthylendiaminkobaltisalze zeigen [mit Ausnahme des Nitrits ($Ac = O\cdot NO$)] keine Nitritreaktion (W., *B.* **34**, 1709). Beim Erhitzen mit Salzsäure gehen die Salze der cis-Reihe in grüne trans-Dichlorodiäthylendiaminkobaltisalze $[Co\,en_2Cl_2]Ac$ über, während diejenigen der trans-Reihe kirschrote trans-Chloronitritodiäthylendiaminkobaltisalze $[Co\,en_2Cl(NO_2)]Ac$ liefern (W., *B.* **34**, 1709, 1718, 1735; **40**, 770; W., H., *B.* **34**, 1723, 1726, 1729). Über das Verhalten der beiden Reihen gegen Salpetersäure vgl.: W., *B.* **34**, 1711, 1718; W., H., *B.* **34**, 1722). — a) cis-Reihe, 1.2-Salze, „Äthylendiaminflavokobaltsalze" $\left[\begin{matrix} en & & NO_2 \\ & Co & \\ en & & NO_2 \end{matrix}\right]Ac$. *B.*, *Darst.* und Allgemeines über *Verhalten* s. oben. — $[Co\,en_2(NO_2)_2]Cl$. Braune Tafeln (WERNER, HUMPHREY, *B.* **34**, 1723). — $[Co\,en_2(NO_2)_2]Cl + AuCl_3$. Goldbraune Nadeln (W., H.). — $2\,[Co\,en_2(NO_2)_2]Cl + PtCl_2$. Orangefarbige Blättchen (W., H.). — $2\,[Co\,en_2(NO_2)_2]Cl + PtCl_4$. Mikroskopische Prismen (W., H.). — $[Co\,en_2(NO_2)_2]Br$. Dunkelbraune (W., H.) monoklin-prismatische dünne Tafeln oder dicke Prismen (JÄGER, *Z. Kr.* **39**, 558). D^{15}: 2,001 (J.). — $[Co\,en_2(NO_2)_2]I$. Rotbraune Prismen (W., H.). — $[Co\,en_2(NO_2)_2]_2SO_4$. Hellgelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser (W., H.). — $[Co\,en_2(NO_2)_2]NO_2$. Dimorph: dunkelbraune Prismen oder hellbraune Nadeln (W., H.). — $[Co\,en_2(NO_2)_2]NO_3$. Hellbraune Prismen. Monoklin prismatisch (JÄGER, *Z. Kr.* **39**, 564). D^{18}: 1,813 (J.). 2 g brauchen 200 ccm Wasser zur Lösung (W., H.). — b) trans-Reihe, 1.6-Salze, „Äthylendiamincroceokobaltsalze" $\left[\begin{matrix} en & & NO_2 \\ & Co & \\ O_2N & & en \end{matrix}\right]Ac$. *B.*, *Darst.* und Allgemeines über *Verhalten* s. oben. — $[Co\,en_2(NO_2)_2]Cl + 2\,H_2O$. Hellgelbe Prismen (aus Wasser). Verwittert an der Luft (WERNER, HUMPHREY, *B.* **34**, 1728). — $2\,[Co\,en_2(NO_2)_2]Cl + PtCl_2$. Braune Tafeln (W., H.). — $2\,[Co\,en_2(NO_2)_2]Cl + PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln (W., H.). — $[Co\,en_2(NO_2)_2]Br + 2\,H_2O$ (W., H.). — $[Co\,en_2(NO_2)_2]I$. Hellbraune Krystalle (W., H.). — $[Co\,en_2(NO_2)_2]O\cdot NO + 2\,H_2O$. Braungelbe Krystalle, die rasch verwittern und citronengelb werden (W., H.). — $[Co\,en_2(NO_2)_2]NO_3$. Gelbe Tafeln. Monoklin prismatisch (JÄGER, *Z. Kr.* **39**, 564). D^{15}: 1,849 (J.). Viel schwerer löslich als das Nitrit; in 100 Tln. heißem Wasser lösen sich ca. 4 Tle. (W., H.). ● ● — Nitronitratodiäthylendiaminkobaltinitrat $[Co\,en_2(NO_2)(NO_3)]NO_3$. *B.* Aus cis-$[Co\,en_2Cl(NO_2)]Cl$ durch Erhitzen mit $AgNO_3$-Lösung (WERNER, GERB, *B.* **34**, 1744; vgl. auch: W., *B.* **34**, 1711, 1718; W. HUMPHREY, *B.* **34**, 1722). Hellgelber krystallinischer Niederschlag. — Dinitratodiäthylendiaminkobaltinitrat $[Co\,en_2(NO_3)_2]NO_3$. *B.* Man erhitzt cis-$[Co\,en_2(NO_2)_2]NO_3$ mit konz. Salpetersäure zur Trockne, krystallisiert das Reaktionsprodukt aus heißer konz. Salpetersäure, wobei sich zunächst ein saures Nitrat in dunkelroten Krystallen abscheidet, das bald unter Abgabe von HNO_3 in das neutrale Nitrat übergeht (WERNER, *A.* **351**, 79). Graubraunes Pulver. Zersetzt sich beim Erwärmen explosionsartig. Liefert beim Eindampfen in wäßr. Ammoniak unter Durchleiten eines NH_3-Stroms oder durch Einw. von flüssigem Ammoniak ein Gemisch von wenig cis-$[Co\,en_2(NH_3)_2](NO_3)_3$ und viel trans-$[Co\,en_2(NH_3)_2](NO_3)_3$. — ● Oxalatodiäthylendiaminkobaltisalze $[Co\,en_2(C_2O_4)]Ac$. $[Co\,en_2(C_2O_4)]Cl + 3\,H_2O$. *B.* Durch Erhitzen einer wäßr. Lösung von trans-$[Co\,en_2Cl_2]Cl$ mit Oxalsäure und Verreiben des Reaktionsproduktes mit konz. Salzsäure (WERNER, *Z. a. Ch.* **21**, 150). Dünne Blättchen mit ausgesprochenem Dichroismus, rot-orangerot (aus Wasser); beim

Siehe Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 232.

langsamen Verdunsten rubinrote tafelförmige Prismen. Das Krystallwasser entweicht schon an der Luft. Leicht löslich in heißem, ziemlich leicht in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $[Co\,en_2(C_2O_4)]Cl + AuCl_3$. Hellorangegelber pulveriger Niederschlag (W.). — $[Co\,en_2(C_2O_4)]Cl + HgCl_2$. Rote Blättchen (W.). — $[Co\,en_2(C_2O_4)]Br$. Dunkelrote Krystallblättchen. Löslich in heißem Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol (W.). Elektrische Leitfähigkeit: W., HERTY, *Ph. Ch.* **38**, 338. — $[Co\,en_2(C_2O_4)]I$. Zinnoberrote Krystallblättchen (W.). — $[Co\,en_2(C_2O_4)]_2SO_4 + 4\,H_2O$. Braunrote Krystalle, welche an der Luft verwittern. Leicht löslich in Wasser (W.). — $[Co\,en_2(C_2O_4)]SO_4H + H_2O$. Rote Nadeln (aus heißem Wasser). Schwer löslich in Wasser, sehr wenig in verd. Schwefelsäure (W.). — $[Co\,en_2(C_2O_4)]NO_3$. Krystallisiert oberhalb 30° wasserfrei in dunkelroten körnigen Krystallen, unterhalb 30° mit $2\,H_2O$ in blaßroten, zu kugelförmigen Aggregaten vereinigten Nadeln. Ziemlich leicht löslich in warmem, sehr wenig in kaltem Wasser; 400 Tle. Wasser von 0° lösen 1 Tl. (W.). — $[Co\,en_2(C_2O_4)]_2C_2O_4 + 2\,H_2O$. Mattrosafarbene Nadeln. Leicht löslich in Wasser (W.). — $[Co\,en_2(C_2O_4)]SCN$. Dunkelrote Krystalle. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (W.). — $[Co\,en_2(C_2O_4)][Cr\,en(C_2O_4)_2] + 2\,H_2O$. Rote Krystalle. Unlöslich in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (PFEIFFER, TRIESCHMANN, *A.* **346**, 56). ● ● — ● Chlororhodanodiäthylendiaminkobaltisalze $[Co\,en_2Cl(SCN)]Ac$[1]. $[Co\,en_2Cl(SCN)]Cl$. *B.* Aus $[Co\,en_2Cl(SCN)]SCN$ und Salzsäure (WERNER, BRÄUNLICH, *Z. a. Ch.* **22**, 155). Dunkelviolette Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $[Co\,en_2Cl(SCN)]I$. Rotviolette Blättchen. Ziemlich schwer löslich in Wasser mit blauvioletter Farbe (W., ZINGGELER, *B.* **40**, 779). — $[Co\,en_2Cl(SCN)]_2Cr_2O_7$. Schokoladenbraune Blättchen. Schwer löslich in Wasser (W., Z., *B.* **40**, 779). — $[Co\,en_2Cl(SCN)]SCN$. *B.* Beim Kochen konz. Lösungen von trans-$[Co\,en_2Cl_2]Cl$ und Rhodankalium (W., B., *Z. a. Ch.* **22**, 154; W., Z., *B.* **40**, 778). Rotviolette bis schwarze Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, mit tiefblauer Farbe (W., B.). Lagert sich beim Erhitzen in wäßr. Lösung in Dirhodanodiäthylendiaminkobaltichlorid und Diisorhodanodiäthylendiaminkobaltichlorid um (W., B.). ● ● — ● Nitrorhodanodiäthylendiaminkobaltisalze $[Co\,en_2(NO_2)(SCN)]Ac$[1]. $[Co\,en_2(NO_2)(SCN)]Cl + 2\,H_2O$. *B.* Beim Erwärmen von cis-$[Co\,en_2Cl(NO_2)]SCN$ mit Wasser (WERNER, GERB, *B.* **34**, 1743; GERB, Ж. **37**, 69; *C.* **1905** I, 1311). Dunkelgelbe Nadeln (G.). — $[Co\,en_2(NO_2)(SCN)]Br$. Rotbraune Drusen. Schwer löslich (G.). — $[Co\,en_2(NO_2)(SCN)]I$. Rote Prismen (G.). — $[Co\,en_2(NO_2)(SCN)]NO_3$. Dunkelrote Krystalle. Löslich in 125 Tln. Wasser (G.). — $[Co\,en_2(NO_2)(SCN)]SCN$. Gelbbraune Prismen (G.). ● ● — ● Dirhodanodiäthylendiaminkobaltisalze (trans-Reihe) $[Co\,en_2(SCN)_2]Ac = \left[{en \atop NCS}Co{SCN \atop en}\right]Ac$. Zur Konstitution und Konfiguration vgl. WERNER, *Z. a. Ch.* **22**, 95, 96[1]). — $[Co\,en_2(SCN)_2]Cl + H_2O$. *B.* Entsteht neben dem (leichter löslichen) cis-Diisorhodanodiäthylendiaminkobaltirhodanid (S. 245) aus trans-Dichlorodiäthylendiaminkobaltichlorid beim Kochen mit wäßr. Rhodankalium-Lösung (WERNER, BRÄUNLICH, *Z. a. Ch.* **22**, 125, 141). Rote Nadeln. Monoklin prismatisch (JÄGER, *Z. Kr.* **39**, 559). Verliert das Krystallwasser teilweise schon beim Liegen an der Luft, vollständig bei Erwärmen auf 120° (W., B.). D^{17}: 1,625 (J.). In kaltem Wasser unlöslich, leichter in warmem (W., B.). Liefert durch Einw. von Chlor (W., B., *Z. a. Ch.* **22**, 97) oder von konz. Salpetersäure und nachfolgende Behandlung mit Salzsäure (W., *B.* **40**, 766) $[Co\,en_2Cl_2]Cl$. — $[Co\,en_2(SCN)_2]Br + H_2O$. Gelbrote Tafeln. Verliert das Wasser beim Liegen an der Luft (W., B.). — $Co\,en_2(SCN)_2I + H_2O$. Braunrote mikroskopische Tafeln. Verwittert beim Liegen an der Luft (W., B.). — $[Co\,en_2(SCN)_2]_2SO_4 + 5$ oder $6\,H_2O$. Gelbrote Tafeln (W., B.). — $[Co\,en_2(SCN)_2]NO_3$. Rote vierseitige Prismen (W., B.). Elektrische Leitfähigkeit: WERNER, HERTY, *Ph. Ch.* **38**, 339. — $[Co\,en_2(SCN)_2]SCN$. Blutrote vierseitige Prismen mit schiefen Endflächen. Fast unlöslich in kaltem Wasser (W., B.). ● ● — ● Diisorhodanodiäthylendiaminkobaltisalze (cis-Reihe) $[Co\,en_2(NCS)_2]Ac = \left[{en \atop en}Co{NCS \atop NCS}\right]Ac$. Zur Konstitution und Konfiguration vgl. WERNER, *Z. a. Ch.* **22**, 95, 96[1]). — $[Co\,en_2(NCS)_2]Cl + aq$. *B.* Durch zweimaliges Eindampfen des entsprechenden Rhodanids $[Co\,en_2(NCS)_2]SCN$ mit Salzsäure (W., BRÄUNLICH, *Z. a. Ch.* **22**, 130). Rote Tafeln mit $1\,H_2O$ (W., B.). Monoklin prismatisch (JÄGER, *Z. Kr.* **39**, 560). D^{17}: 1,511 (J.). Bildet bei mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser dunkelrote Krystalle mit $1^1/_2H_2O$, die an der Luft leicht einen Teil des Krystallwassers verlieren (W., B.). Liefert bei der Einw. von Chlor (W., B.; W., *A.* **351**, 71) oder konz. Salpetersäure (W., *A.* **351**, 67 Anm.; *B.* **40**, 766) cis-$[Co\,en_2(NH_3)_2]Ac_3$. Wird die heiße wäßr. Lösung mit Ammoniak versetzt, so entsteht das entsprechende Rhodanid $[Co\,en_2(NCS)_2]SCN$ (W., B.). — $[Co\,en_2(NCS)_2]Br + 1^1/_2\,H_2O$. Granatrote Tafeln, welche an der Luft verwittern

[1]) Nach dem für die 4. Auflage geltenden Literatur-Schlußtermin (1. I. 1910) ist eine Abhandlung von WERNER (*A.* **386**, 1) erschienen, in der er dieses und die folgenden durch Anmerkung gekennzeichneten Salze anders auffaßt.

(W., B.). — $[Co\,en_2(NCS)_2]I + H_2O$. Gelbrote vierkantige Prismen (W., B.). — $[Co\,en_2(NCS)_2]SO_4H + H_2O$. Rubinrote, dünne, vierkantige Säulen (aus schwefelsäurehaltigem Wasser), tiefrote dicke Tafeln (aus reinem Wasser) (W., B.). — $[Co\,en_2(NCS)_2]NO_3 + H_2O$. Rote Prismen. Rhombisch bipyramidal (Jäger, *Z. Kr.* **39**, 566). D[16]: 1,587 (J.). Fast unlöslich in kaltem Wasser (W., B.). Leitfähigkeit: W., Herty, *Ph. Ch.* **38**, 339. — $[Co\,en_2(NCS)_2]SCN$. *B.* Entsteht neben dem (schwerer löslichen) trans-Dirhodanodiäthylendiaminkobaltichlorid (S. 244) beim Kochen von trans-Dichlorodiäthylendiaminkobaltichlorid mit wäßr. Rhodankalium-Lösung (W., B., *Z. a. Ch.* **22**, 125, 127). Entsteht ausschließlich beim Kochen von cis-Dichlorodiäthylendiaminkobaltichlorid mit wäßr. Rhodankalium-Lösung (W., B., *Z. a. Ch.* **22**, 156). Entsteht ausschließlich, wenn man eine 10%ige Äthylendiaminlösung (2 Mol.-Gew.) auf eine konz. wäßr. Kobaltorhodanid-Lösung (1 Mol.-Gew.) längere Zeit unter Durchleiten von Luft auf dem Wasserbade einwirken läßt (Grossmann, Schück, *B.* **39**, 1897). Werner, Bräunlich erhielten das Rhodanid unter verschiedenen Bedingungen entweder in verschiedenartigen roten Krystallen mit $1H_2O$ oder in fast schwarzen, wasserfreien, monoklin-prismatischen (Jäger, *Z. Kr.* **39**, 560) Krystallen; D[17]: 1,704 (J.). Grossmann, Schück erhielten die roten und die schwärzlichen Krystalle beide immer wasserfrei. F: 203° (G., Sch.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem (W., B.) ● ●

● Hydroxoaquodiäthylendiaminkobaltisalze $[Co\,en_2(OH_2)(OH)]Ac_2$. Zur Konstitution und Konfiguration vgl. Werner, *B.* **40**, 264, 274. — a) cis-Reihe, 1.2-Salze $\left[{en \atop en}Co{OH \atop OH_2}\right]Ac_2$. $[Co\,en_2(OH_2)(OH)]Cl_2 + H_2O$. *B.* Aus cis-$[Co\,en_2(OH_2)_2]Cl_3$ (s. u.), gelöst in Wasser, auf Zusatz von Pyridin (W., *B.* **40**, 281). Bräunlichrotes krystallinisches Pulver. Leicht löslich in Wasser mit tiefroter Farbe. Wird beim Trocknen bei 115° zersetzt. — $[Co\,en_2(OH_2)(OH)]Br_2 + H_2O$. *B.* Aus cis-$[Co\,en_2(OH_2)_2]Br_3$ durch wäßr. Pyridin oder Kalilauge (W., *B.* **40**, 282). Aus cis- oder trans-$[Co\,en_2Cl_2]Cl$ in wäßr. Lösung durch sukzessive Einw. von KOH und HBr unter guter Kühlung (in letzterem Fall unter Umlagerung) (W., *B.* **40**, 282, 283). Man dampft Dinitratodiäthylendiaminkobaltinitrat $[Co\,en_2(NO_3)_2]NO_3$ zweimal mit Wasser zur Sirupkonsistenz ein, löst das entstandene sirupförmige Salz $[Co\,en_2(OH_2)_2](NO_3)_3$ in Wasser und behandelt diese Lösung mit Pyridin und KBr (W., *B.* **40**, 266). Krystallinisches hellrotes Pulver mit bläulichem Stich; wird beim Trocknen bei 115° völlig zersetzt; die wäßr. Lösung reagiert gegen Lackmus ganz schwach alkalisch (W., *B.* **40**, 274, 283). Liefert beim Verreiben mit konz. Halogenwasserstoffsäuren cis-Diaquodiäthylendiaminkobaltisalze (W., *B.* **40**, 267, 268, 283). Beim Kochen mit wäßr. Kalilauge entsteht trans-$[Co\,en_2(OH_2)(OH)]Br_2$ (W., *B.* **40**, 285). — $[Co\,en_2(OH_2)(OH)]I_2 + H_2O$. Braunrote Nadeln (W., *B.* **40**, 283). — $[Co\,en_2(OH_2)(OH)]S_2O_6$. Violettrote nadelige Krystalle. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in verd. Essigsäure (W., *B.* **40**, 284). — b) trans-Reihe, 1.6-Salze $\left[{en \atop H_2O}Co{OH \atop en}\right]Ac_2$. $[Co\,en_2(OH_2)(OH)]Cl_2$. *B.* Aus trans-$[Co\,en_2(OH_2)_2]Cl_3$ gelöst in Wasser durch konz. Kalilauge (W., *B.* **40**, 285). Perlmutterglänzende blaßbläulichrote Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser mit bläulichroter Farbe. Löst sich in verd. Essigsäure mit der braunroten Farbe der trans-Diaquodiäthylendiaminkobaltisalze; aus dieser Lösung fällen Metallsalze (KBr, KI usw.) aber sofort trans-Hydroxoaquodiäthylendiaminkobaltisalze. — $[Co\,en_2(OH_2)(OH)]Br_2$. *B.* Aus cis-$[Co\,en_2(OH_2)(OH)]Br_2$ durch Erhitzen mit wäßr. Kalilauge (W., *B.* **40**, 285). Aus trans-$(Co\,en_2(OH_2)_2]Br_3$ in Wasser mit Pyridin oder Kalilauge (W., *B.* **40**, 285). Hellrote Krystalle. Liefert mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure trans-$[Co\,en_2(OH_2)_2]Br_3$ (W., *B.* **40**, 271). — $[Co\,en_2(OH_2)(OH)]I_2$. Rotbraune Blättchen. Sehr wenig löslich in Wasser (W., *B.* **40**, 286). — $[Co\,en_2(OH_2)(OH)]S_2O_6$. Blaßrötlich-lilafarbige Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser (W., *B.* **40**, 287). ● ● — ● Diaquodiäthylendiaminkobaltisalze $[Co\,en_2(OH_2)_2]Ac_3$. Zur Konfiguration vgl. Werner, *B.* **40**, 264. a) cis-Reihe, 1.2-Salze $\left[{en \atop en}Co{OH_2 \atop OH_2}\right]Ac_3$. $[Co\,en_2(OH_2)_2]Cl_3 + 2H_2O$. *B.* Aus $\left[Co\left({HO \atop HO}Co\,en_2\right)_3\right](NO_3)_6$ (S. 247) oder aus $\left[Co^{II}\left({HO \atop HO}Co^{III}en_2\right)_2(OH_2)_2\right](SO_4)_2$ (S. 247) durch Verreiben mit bei 0° gesättigter Salzsäure (W., *B.* **40**, 265, 2122, 4432). Aus cis-$[Co\,en_2(OH_2)(OH)]Cl_2$ und konz. Salzsäure (W., *B.* **40**, 282). Man dampft Dinitratodiäthylendiaminkobaltinitrat $[Co\,en_2(NO_3)_2]NO_3$ nach längerem Sieden zweimal mit Wasser zu Sirupkonsistenz ein, löst das gebildete sirupförmige $[Co\,en_2(OH_2)_2](NO_3)_3$ in Wasser, behandelt die Lösung mit Pyridin und KBr, wobei cis-$[Co\,en_2(OH_2)(OH)]Br_2$ entsteht und verreibt dieses Salz mit bei 0° gesättigter Salzsäure (W., *B.* **40**, 266). Rote Krystalle (aus Wasser durch bei 0° gesättigte Salzsäure unter Kühlung). Sehr leicht löslich in Wasser mit gelbroter Farbe und schwach saurer Reaktion; verliert bei 115° oder im Vakuumexsiccator über Phosphorsäure $4H_2O$ unter Übergang in viel cis- und wenig trans-$[Co\,en_2Cl_2]Cl$ (W., *B.* **40**, 267, 268). Beim Versetzen der wäßr. Lösung mit Kalilauge oder Pyridin entsteht cis-$[Co\,en_2(OH_2)(OH)]Cl_2$ (W., *B.* **40**, 267, 281).

Liefert mit $NaNO_2$ in Essigsäure cis-Dinitritodiäthylendiaminkobaltisalz $[Co\,en_2(O\cdot NO)_2]Ac$, welches sich bald in cis-Dinitrodiäthylendiaminkobaltisalz $[Co\,en_2(NO_2)_2]Ac$ umwandelt (W., *B.* **40**, 264, 267, 779). — $[Co\,en_2(OH_2)_2]Br_3 + 2\,H_2O$. Rote Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. Verliert beim Erhitzen auf 115° $4\,H_2O$ unter Bildung von viel trans- und wenig cis-$[Co\,en_2Br_2]Br$. Verhält sich sonst analog dem Chlorid (W., *B.* **40**, 269). — b) trans-Reihe, 1.6-Salze $\left[{}^{en}_{H_2O}Co^{OH_2}_{en}\right]Ac_3$. $[Co\,en_2(OH_2)_2]Cl_3 + 2\,H_2O$. *B.* Man versetzt cis-$[Co\,en_2(NCS)_2]SCN$ (S. 245) in siedendem Wasser mit Kalilauge (1 : 1,5), filtriert die entstandene Lösung, gibt nach dem Abkühlen Bromwasserstoffsäure zu und versetzt das entstandene trans-$[Co\,en_2(OH_2)(OH)](SCN)_2$ in 50%iger Essigsäure mit $NaNO_2$, wobei trans-$[Co\,en_2(O\cdot NO)_2]SCN$ entsteht; dasselbe liefert beim Überschichten mit konz. Salzsäure trans-Diaquodiäthylendiaminkobaltichlorid (W., *B.* **40**, 270). Durch Verreiben von trans-$[Co\,en_2(OH_2)(OH)]Br_2$ mit konz. Salzsäure (W., *B.* **40**, 271). Hellrotbraune Nadeln (aus Wasser durch bei 0° gesättigte Salzsäure unter Kühlung mit einer Kältemischung). Leicht löslich in Wasser mit schwacher rotbrauner Farbe und saurer Reaktion (W., *B.* **40**, 270). Verliert sehr leicht $2\,H_2O$; geht bei stärkerem Erhitzen in viel cis- und wenig trans-$[Co\,en_2Cl_2]Cl$ über (W., *B.* **40**, 263). Wird durch wäßr. Pyridin oder Kalilauge in trans-$[Co\,en_2(OH_2)OH]Cl_2$ übergeführt (W., *B.* **40**, 284). Liefert mit $NaNO_2$ in Essigsäure trans-Dinitritodiäthylendiaminkobaltisalz $[Co\,en_2(O\cdot NO)_2]Ac$, welches sich bald in trans-Dinitrodiäthylendiaminkobaltisalz $[Co\,en_2(NO_2)_2]Ac$ umwandelt (W., *B.* **40**, 264, 782). — $[Co\,en_2(OH_2)_2]Br_3 + 2\,H_2O$. Blaßviolettbraune Blättchen. Leicht löslich in Wasser. Verliert leicht $2\,H_2O$; geht bei stärkerem Erhitzen fast nur in trans-$[Co\,en_2Br_2]Br$ über (W., *B.* **40**, 263, 271). ● ● — ● Chloroammindiäthylendiaminkobaltisalze, „Amminäthylendiaminchloropurpureokobaltsalze" $[Co\,en_2(NH_3)Cl]Ac_2$. Elektrische Leitfähigkeit: WERNER, HERTY, *Ph. Ch.* **38**, 337. — $[Co\,en_2(NH_3)Cl]Cl_2 + 2\,H_2O$. *B.* Beim Abdampfen einer mit nicht zu viel Ammoniak versetzten wäßr. Lösung von trans-$[Co\,en_2Cl_2]Cl$ (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **41**, 454). Dunkelgranatrote Nadeln (durch Verdunsten der wäßr. Lösung neben Schwefelsäure); rechteckige Prismen (aus Wasser + Alkohol). Zeigt Dichroismus dunkelviolettrot-gelbrot. Verliert bei 100° alles Wasser. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. Durch $AgNO_3$ werden aus der schwach salpetersauren Lösung in der Kälte nur $^2/_3$ des Chlors als AgCl gefällt. — $[Co\,en_2(NH_3)Cl]Cl_2 + PtCl_2$. Carmoisinroter Niederschlag, aus mikroskopischen Prismen bestehend (J.). — $[Co\,en_2(NH_3)Cl]Cl_2 + PtCl_4 + H_2O$. Hochroter krystallinischer Niederschlag; mikroskopische Nadeln oder Tafeln (J.). — $[Co\,en_2(NH_3)Cl]S_2O_6$. Roter krystallinischer Niederschlag; dichroitische Prismen (J.). — $[Co\,en_2(NH_3)Cl](NO_3)_2$. Carmoisinrote dünne Nadeln. Leicht löslich in Wasser (J.). ● ● — ● Diammindiäthylendiaminkobaltisalze $[Co\,en_2(NH_3)_2]Ac_3$. Zur Konfiguration vgl. WERNER, *A.* **351**, 69[1]). — a) cis-Reihe, 1.2-Salze $\left[{}^{en}_{en}Co^{NH_3}_{NH_3}\right]Ac_3$. Elektrische Leitfähigkeit: W., HERTY, *Ph. Ch.* **38**, 336. — $[Co\,en_2(NH_3)_2]Cl_3 + H_2O$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in die wäßr. Lösung von cis-$[Co\,en_2(NCS)_2]Cl$ (S. 244) (W., BRÄUNLICH, *Z. a. Ch.* **22**, 149; W., *A.* **351**, 71). Gelbe luftbeständige Krystalle. Monoklin prismatisch (JÄGER, *Z. Kr.* **39**, 545). D^{17}: 1,659 (J.). Sehr leicht löslich in Wasser; die wäßr. Lösung wird durch Alkohol gefällt (W., B.; W.). — $[Co\,en_2(NH_3)_2]Cl_3 + 5\,HgCl_2$. Goldglänzende Nädelchen (W., *A.* **351**, 78). — $[Co\,en_2(NH_3)_2]Cl_3 + CoCl_2 + 2\,H_2O$. Vierseitige Blättchen mit starkem Dichroismus, rötlich oder braunrot im durchfallenden, dunkelgrün im auffallenden Lichte. Verliert bei geringem Erwärmen das Krystallwasser und wird lauchgrün; das entstandene Produkt zieht an der Luft wieder Wasser an. Zerfällt mit Wasser sofort in die Komponenten $CoCl_2$ und $[Co\,en_2(NH_3)_2]Cl_3$ (W., B., *Z. a. Ch.* **22**, 152; W., *A.* **351**, 73). — $[Co\,en_2(NH_3)_2]Br_3$. Braungelbe, flache, prismatische oder tafelige Krystalle (aus warmem Wasser) (W., *A.* **351**. 75). — $[Co\,en_2(NH_3)_2]I_3$. Braungelbe prismatische Krystalle. Löslich in 40,86 Tln. Wasser von 23° (W., *A.* **351**, 76). — $[Co\,en_2(NH_3)_2]_2(Cr_2O_7)_3$. Blaßgelbe Kryställchen. Wird am Licht dunkelbraun. Schwer löslich in heißem Wasser (W., *A.* **351**, 77). — $[Co\,en_2(NH_3)_2](NO_3)_3$. *B.* Aus dem entsprechenden Chlorid durch Salpetersäure (W., *A.* **351**, 76). Aus cis-$[Co\,en_2(NCS)_2]Ac$ durch konz. Salpetersäure (W., *A.* **351**, 67 Anm.; *B.* **40**, 766). Neben viel trans-$[Co\,en_2(NH_3)_2](NO_3)_3$ durch Eindampfen von $[Co\,en_2(NO_3)_2]NO_3$ mit wäßr. Ammoniak oder durch Lösen in flüssigem Ammoniak (W., *A.* **351**, 68, 80, 81). Krystalle. — $[Co\,en_2(NH_3)_2](SCN)_3$. Orangefarbene Krystalle. Leicht löslich in Wasser (W., *A.* **351**, 77). — b) trans-Reihe, 1.6-Salze $\left[{}^{en}_{H_3N}Co^{NH_3}_{en}\right]Ac_3$. $[Co\,en_2(NH_3)_2]Cl_3 + CoCl_2$. Grüne Blättchen (W., *A.* **351**, 83). — $2\,[Co\,en_2(NH_3)_2]Cl_3 + 3\,PtCl_4 + 12\,H_2O$. Gelbrote Nadeln (W., *A.* **351**, 84). — $[Co\,en_2(NH_3)_2]Br_3$. Orangefarbene Krystalle (W., *A.* **351**, 83). — $[Co\,en_2(NH_3)_2]I_3$. *B.* Beim Eindampfen einer Lösung von $[Co\,en_2(NO_3)_2]NO_3$ in wäßr. Ammoniak unter Durchleiten von Ammoniak oder beim Lösen von $[Co\,en_2(NO_3)_2]NO_3$ in

---

[1]) Vgl. die Anmerkung auf S. 244.

flüssigem Ammoniak entsteht ein Gemisch von wenig sich leicht abscheidendem cis-$[Co\,en_2(NH_3)_2](NO_3)_3$ und viel leicht löslichem nur schwer krystallisierendem trans-$[Co\,en_2(NH_3)_2](NO_3)_3$; man trennt die beiden Nitrate und fällt die wäßr. Lösung des trans-Salzes mit KI (W., *A.* **351**, 80). Granatrote Tafeln (aus Wasser). Löslich in 5,6 Tln. Wasser von 23°. ● ●

$[Co\,en_3][Co(C_2O_4)_3] + aq$ s. S. 240. — ● Hexaäthylendiaminhexoltetrakobaltisalze $[Co_4\,en_6(OH)_6]Ac_6 = \left[Co\left(\begin{smallmatrix}HO\\HO\end{smallmatrix}Co\,en_2\right)_3\right]Ac_6$. $[Co_4\,en_6(OH)_6]Br_6 + 3\,H_2O$. *B.* Aus dem entsprechenden Nitrat in Wasser durch KBr (Werner, *B.* **40**, 2123). Rotbraune Nädelchen. Verliert bei 60° $3\,H_2O$. — $[Co_4\,en_6(OH)_6]I_6 + 3\,H_2O$. Olivbraunes Krystallpulver. Schwer löslich in kaltem Wasser (W., *B.* **40**, 2124). — $[Co_4\,en_6(OH)_6](NO_3)_6 + 3\,H_2O$. *B.* Aus 145 g krystallisiertem Kobaltnitrat in 150 ccm Wasser und 300 ccm einer 10%igen Äthylendiaminlösung durch Luftoxydation (W., *B.* **40**, 2119). Dunkelbraune Nadeln mit starkem Oberflächenglanz (aus Wasser). Verliert bei 60° $3\,H_2O$. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. Liefert mit wenig bei 0° gesättigter Salzsäure cis-$[Co\,en_2(OH_2)_2]Cl_3$, mit mehr konz. Salzsäure cis-$[Co\,en_2Cl_2]Cl$ und dann trans-$[Co\,en_2Cl_2]Cl$; daneben entsteht unter Chlorentwicklung $CoCl_2$, und zwar auf 3 Mol.-Gew. $[Co\,en_2Cl_2]Cl$ 1 Mol.-Gew. $CoCl_2$. — $[Co_4\,en_6(OH)_6](SCN)_6 + 3\,H_2O$. Graubraunes Krystallpulver. Verliert bei 60° $3\,H_2O$ (W., *B.* **40**, 2124). ● ● 1 Co^{III}: 1½ en

$[Co\,en(NH_3)(NO_2)_3]$. *B.* Man fügt zu einer Lösung von $[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]Na$ bei 60° Äthylendiamin, dampft die Mutterlauge vom Ausgeschiedenen auf die Hälfte ein und krystallisiert den daraus beim Abkühlen sich abscheidenden Niederschlag 3—4 mal aus essigsäurehaltigem Wasser um (Werner, Grün, *B.* **38**, 4036). Ist dimorph: Hellbraune Blättchen oder federartig gestreifte Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — ● $[Co\,en(NH_3)(OH_2)Cl_2]Cl$. *B.* Man erhitzt $[Co\,en(NH_3)(NO_3)_3]$ mit konz. Salzsäure (W., G., *B.* **38**, 4037). Grünschwarze Nadeln (aus Wasser + Salzsäure). In Wasser mit grüner Farbe löslich, die bald in blau umschlägt. — $[Co\,en(NH_3)(OH_2)Cl_2]NO_3$. Grüne, metallisch glänzende Flitter (W., G., *B.* **38**, 4038). — $[Co\,en(NH_3)(OH_2)ClBr]Br$. *B.* Aus $[Co\,en(NH_3)(OH_2)Cl_2]Cl$ in Wasser und Bromwasserstoffsäure (W., G., *B.* **38**, 4039). Olivgrüne Nadeln. — $[Co\,en(NH_3)(OH_2)Br_2]Br$. *B.* Man erwärmt $[Co\,en(NH_3)(OH_2)ClBr]Br$ schwach mit Wasser und setzt nach dem Abkühlen Bromwasserstoffsäure zu (W., G., *B.* **38**, 4040). Blauschwarze oder braune dichroitische Krystalle, die beim Zerreiben ein grünes Pulver liefern. Im Wasser mit brauner Farbe löslich. ● ● — $[Co\,en(NH_3)(OH_2)_2Cl]C_2O_4$. *B.* Durch Erhitzen von $[Co\,en(NH_3)(OH_2)Cl_2]Cl$ mit wäßr. Oxalsäure und Alkohol (W., G., *B.* **38**, 4038). Blaue Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. 1 Co^{III}: 1 en

$2\,[Co\,en_3]Cl_3 + CuCl_2 + 2\,H_2O$ s. S. 240. — $[Co\,en_3]Cl_3 + CuCl_2 + H_2O$ s. S. 240. — $[Co\,en_2(C_2O_4)]Cl + AuCl_3$ s. S. 244. — cis- und trans-$[Co\,en_2Cl_2]Cl + HgCl_2$ s. S. 241. — $[Co\,en_2Br_2]Br + HgBr_2$ s. S. 242. — $[Co\,en_2(C_2O_4)]Cl + HgCl_2$ s. S. 244. — $[Co\,en_2(NH_3)_2]Cl_3 + 5\,HgCl_2$ s. S. 246. — $[Co\,en_2Cl_2]Cl + SbCl_5$ s. S. 241. — $[Co\,en_3][Cr(CN)_6] + 2\,H_2O$ s. S. 240. — $[Co\,en_3][Cr(C_2O_4)_3] + 6\,H_2O$ s. S. 240. — $[Co\,en_2Cl_2][Cr\,en(C_2O_4)_2]$ s. S. 241. — $[Co\,en_2(C_2O_4)][Cr\,en(C_2O_4)_2] + 2\,H_2O$ s. S. 244. — $[Cr\,en_3][Co(CN)_6] + 2\,H_2O$ s. S. 235. — $[Cr\,en_3][Co(C_2O_4)_3]$ s. S. 235. Co^{III} + Cu usw.

$2\,[Co\,en_3]Cl_3 + CoCl_2 + 4\,H_2O$ s. S. 240. — $[Co\,en_3]Cl_3 + CoCl_2 + 5\,H_2O$ s. S. 240. — ● Tetraäthylendiamindiaquotetrolkobaltodikobaltisalze $[Co_2^{III}Co^{II}\,en_4(OH_2)_2(OH)_4]Ac_4 = \left[Co^{II}\left(\begin{smallmatrix}HO\\HO\end{smallmatrix}Co^{III}\,en_2\right)_2(OH_2)_2\right]Ac_4$. $[Co^{III}_2Co^{II}\,en_4(OH_2)_2(OH)_4]Cl_4 + 2\,PtCl_2 + 2\,H_2O$. Hellbräunlichroter krystallinischer Niederschlag (Werner, *B.* **40**, 4432). — $[Co_2^{III}Co^{II}\,en_4(OH_2)_2(OH)_4]I_4 + 2\,H_2O$. Bräunlichrotes mikrokrystallines Pulver. Schwer löslich in kaltem Wasser (W., *B.* **40**, 4433). — $[Co^{III}_2Co^{II}\,en_4(OH_2)_2(OH)_4](SO_4)_2 + 5$ oder $7\,H_2O$. *B.* Aus 145 g krystallisiertem Kobaltsulfat in 180 ccm Wasser und 300 g einer 10%igen Äthylendiaminlösung durch Luftoxydation (W., *B.* **40**, 4430). Bläulichhellrote Nadeln, die je nach den Bedingungen 5 oder $7\,H_2O$ enthalten. Schwer löslich. Gibt beim Verreiben mit bei 0° gesättigter Salzsäure cis-$[Co\,en_2(OH_2)_2]Cl_3$. Liefert beim Abdampfen mit verd. Salzsäure 2 Mol.-Gew. trans-Dichlorodiäthylendiaminkobaltisalz und (ohne Chlorentwicklung) 1 Mol.-Gew. Kobaltosalz. — $[Co^{III}_2Co^{II}\,en_4(OH_2)_2(OH)_4](S_2O_6)_2 + 2\,H_2O$. Bläulichhellrotes Pulver. In Wasser sehr wenig löslich (W., *B.* **40**, 4432). ● ● — cis-$[Co\,en_2(NH_3)_2]Cl_3 + CoCl_2 + 2\,H_2O$ s. S. 246. — trans-$[Co\,en_2(NH_3)_2]Cl_3 + CoCl_2$ s. S. 246. Co^{III} + Co^{II}

● $[Ni\,en_3]Cl_2 + 2\,H_2O$. *B.* Beim Zufügen von 3 Mol.-Gew. Äthylendiamin zu einer wäßr. Nickelchloridlösung (Werner, *Z. a. Ch.* **21**, 212; Kurnakow, *Z. a. Ch.* **22**, 467; Ж. **31**, 688; *C.* **1900 I**, 9). Violette Krystalle. In Wasser leicht löslich (W.). Kryoskopisches Verhalten: W. — $[Ni\,en_3]Cl_2 + PtCl_2$. Blaßrosafarbene mikroskopische Nadeln (K.). — $[Ni\,en_3]Cl_2 + PtCl_4$. Braungelbe Fällung. Unlöslich in Wasser (W.). — $[Ni\,en_3]Br_2 + 2\,H_2O$. Violette Blätter. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (W.). — $[Ni\,en_3]I_2 + H_2O$. Rotviolette Krystalle. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem *Ni*

Wasser (W.). — $[Ni\,en_3]SO_4$. Violette Nadeln. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol (W.). Kryoskopisches Verhalten; elektrische Leitfähigkeit: W. — $[Ni\,en_3]S_2O_3$. Violett (K.). — $[Ni\,en_3]CrO_4$. Dunkelgelbe Prismen. Löslich in Wasser (PARRAVANO, PASTA, *G.* **37** II, 258). — $[Ni\,en_3]Cr_2O_7$. Hellrote prismatische Krystalle. Löslich in Wasser (PAR., PAS.). — $[Ni\,en_3](NO_3)_2$. Dunkelviolette Tafeln. In Wasser ziemlich leicht löslich (W.). Kryoskopisches Verhalten: W. — $[Ni\,en_3](CN)_2$. Rosaviolette Prismen. F: 244° (GROSSMANN, SCHÜCK, *Z. a. Ch.* **50**, 8). — $[Ni\,en_3](SCN)_2$. Violette Krystalle. F: 253°. Leicht löslich in heißem Wasser. Wird durch Säure zersetzt (G., SCH.). ● ● — $NiCl_2 + 2\,en + H_2O = [Ni\,en_2]Cl_2 + H_2O$ (?) (vgl. KURNAKOW, *Z. a. Ch.* **22**, 468; Ж. **31**, 690; *C.* **1900** I, 9). Hellblaue prismatische Krystalle. F: 157°. Leicht löslich in Wasser (GROSSMANN, SCHÜCK, *Z. a. Ch.* **50**, 8). — $[Ni\,en_2]Cl_2 + PtCl_2$. Sechsseitige orangerote Prismen (KURNAKOW, *Z. a. Ch.* **22**, 468; Ж. **31**, 690; *C.* **1900** I, 9). — $[Ni\,en_2]Cl_2 + PtCl_4$. Orangegelber Niederschlag aus Blättchen bestehend. Sehr wenig löslich (K.). — $NiBr_2 + 2\,en + 2\,H_2O = [Ni\,en_2(OH_2)_2]Br_2$ (WERNER, *Z. a. Ch.* **21**, 208, 209). Blaue blättrige Masse. Sehr leicht löslich in Wasser (W., *Z. a. Ch.* **21**, 229). — $NiI_2 + 2\,en + H_2O$ (W., *Z. a. Ch.* **21**, 203, 205, 208, 230). Graublaue Krystallmasse. Sehr leicht löslich in Wasser (W., *Z. a. Ch.* **21**, 230). — $NiCr_2O_7 + 2\,en = [Ni\,en_2]Cr_2O_7$. Dunkelrote Krystalle (PARRAVANO, PASTA, *G.* **37** II, 257, 261). — $Ni(SCN)_2 + 2\,en$. Krystallisiert nach GROSSMANN, SCHÜCK (*Z. a. Ch.* **50**, 7) wasserfrei, nach WERNER (*Z. a. Ch.* **21**, 231) mit $1\,H_2O$. In 2 Modifikationen erhalten: Blaue monoklin-prismatische (STEINMETZ, WESTERGÅRD, *Z. a. Ch.* **50**, 5; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 53) oder rosaviolette Krystalle (W.; G., SCH.). — Beide Formen schmelzen bei 220° (GROSS., SCH.). — $NiSO_4 + en + 5\,H_2O = [Ni\,en(OH_2)_4]SO_4 + H_2O$. Blaue Tafeln oder Nadeln. Schwer löslich in kaltem, leicht in warmem Wasser (W., *Z. a. Ch.* **21**, 209, 239). Kryoskopisches Verhalten: W. — $Ni(SCN)_2 + en$. Blaugrüne Krystalle. F: 275°. Leicht löslich in warmem Wasser (G., SCH., *Z. a. Ch.* **50**, 7). — ● $[Ni(SO_4)_2]enH_2 + 6\,H_2O$. Grüne Krystalle (G., SCH., *Z. a. Ch.* **50**, 27). — $[Ni(SCN)_4]enH_2 + 4\,H_2O$. Grüne prismatische Krystalle. F: 95° (G., SCH., *Z. a. Ch.* **50**, 23). ● ●

Ru ● $[RuCl_6]enH_2$. Grüne Nadeln (GUTBIER, ZWICKER, *B.* **40**, 694). — $[RuBr_6]enH_2$. Schwarze Nadeln (G., Z.). ● ●

Pd
Pd^II ● $[Pd\,en_2]Cl_2$. Farblose prismatische Krystalle (KURNAKOW, GWOSDAREW, *Z. a. Ch.* **22**, 385; Ж. **31**, 692; *C.* **1900** I, 10). — $[Pd\,en_2]Cl_2 + PdCl_2$. Rosenrote bis fleischrote Nadeln (GUTBIER, WOERNLE, *B.* **39**, 2716; vgl. K., Gw.). — $[Pd\,en_2]Br_2 + PdBr_2$. Fleischrote Nadeln (GU., WOE.). ● ● — ● $[Pd\,enCl_2]$. Gelbe Nadeln (K., Gw., *Z. a. Ch.* **22**, 385; Ж. **31**, 692; *C.* **1900** I, 10; GU., WOE., *B.* **39**, 2717). 1 Tl. löst sich in 1000 Tln. Wasser von 17° (K., Gw.). — $[Pd\,enBr_2]$. Dunkelgelbe Nadeln (GU., WOE.). — $[Pd\,enI_2]$. Bräunlich(grünlich)-gelbe Nadeln (GU., WOE.). ● ● — ● $[PdCl_4]enH_2$. Rotbraune violettschimmernde Platten (K., Gw., *Z. a. Ch.* **22**, 386; Ж. **31**, 693; *C.* **1900** I, 10; GU., WOE., *B.* **39**, 2718). Ziemlich leicht löslich in Wasser; zersetzt sich in wäßr. Lösung allmählich, beim Kochen schnell, unter Bildung von $[Pd\,enCl_2]$ (K., Gw.; GU., WOE.). — $[PdBr_4]enH_2$. Dichroitische braungrüne Blättchen (GU., WOE.). ● ● — $[Pd\,en_2]Cl_2 + PdCl_2$ s. o. — $[Pd\,en_2]Br_2 + PdBr_2$ s. o.

Pd^IV ● $[PdCl_6]enH_2$. Carmoisinrote Blättchen (GUTBIER, WOERNLE, *B.* **39**, 2719). — $[PdBr_6]enH_2$. Dunkelgrünschwarze Nadeln (GU., WOE.) ● ●

Ir ● $[IrCl_6]enH_2$. Fast schwarze, rhombische (LENK) Platten (aus 10%iger Chlorwasserstoffsäure). Löslich in Wasser, sehr wenig löslich in siedendem absol. Alkohol (GUTBIER, LINDNER, *Ph. Ch.* **69**, 312; G., RIESS, *B.* **42**, 4773). — $[IrBr_6]enH_2$. Tiefblauschwarze Krystalle (aus verd. Bromwasserstoffsäure in Gegenwart von Bromdämpfen). Empfindlich gegen Belichtung. Löslich in Wasser und verd. Bromwasserstoffsäure (G., R.). ● ●

Pt
Pt^II ● $[Pt\,en_2]Cl_2$ „Platodiäthylendiaminchlorid". *B.* Beim Erhitzen von $[Pt\,enCl_2]$ (S. 249) oder von trans-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ („Platosamminchlorid") mit wäßr. Äthylendiamin-Lösung (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **39**, 3, 8). Nadeln (aus Wasser + Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in starkem Alkohol. Verändert sich kaum beim Erhitzen auf nahezu 200°. — $[Pt\,en_2]Cl_2 + 2\,CuCl_2$. Rotbraune Tafeln (KURNAKOW, Ж. **29**, 728; *Z. a. Ch.* **17**, 230). — $[Pt\,en_2]Cl_2 + CoCl_2$. Blaue Krystalle (K., Ж. **29**, 713; *Z. a. Ch.* **17**, 214). — $[Pt\,en_2]Cl_2 + PtCl_2$. Violette Nadeln. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser (J., *J. pr.* [2] **39**, 4).

— $[Pt\,en_2](SCN)_2$. *B.* Aus $[Pt(SCN)_4]K_2$ und Äthylendiamin (GROSSMANN, SCHÜCK, *B.* **39**, 1901). Orangegelber krystallinischer Niederschlag. F: 177°. Unlöslich außer in Königswasser. ● ● — $[Pt\,enCl_2]$ „Platosemidiäthylendiaminchlorid" (vgl. auch: GRIESS, MARTIUS, *A.* **120**, 327; JÖRGENSEN, *Z. a. Ch.* **48**, 374, 377). *B.* Man versetzt eine kalte Lösung von 10 g $[PtCl_4]K_2$ in 100 ccm Wasser mit einer Lösung von 3 g Äthylendiaminhydrat in 25 ccm Wasser und filtriert den entstandenen Niederschlag von $[Pt\,enCl_2]$ ab, während die Flüssigkeit noch ziemlich stark rot ist (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **39**, 1). Durch Erhitzen von $[PtCl_4]enH_2$ in Wasser (J., *Z. a. Ch.* **25**, 373). Dunkelgelbe glänzende Nadeln. Unlöslich selbst in siedendem Alkohol (J., *J. pr.* [2] **39**, 2). Zeigt keine elektrolytische Dissoziation (WERNER, HERTY, *Ph. Ch.* **38**, 349, 350; vgl. PETERSEN, *Z. a. Ch.* **19**, 134). Beim Erwärmen mit wäßr. Ammoniak entsteht $[Pt\,en(NH_3)_2]Cl_2$, mit wäßr. Äthylendiamin $[Pt\,en_2]Cl_2$ (J., *J. pr.* [2] **39**, 2). — $[Pt\,en(NH_3)_2]Cl_2$. *B.* Aus cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ („Platosemidiamminchlorid") und Äthylendiamin (J., *J. pr.* [2] **39**, 6). Besser beim Erhitzen von $[Pt\,enCl_2]$ mit verd. Ammoniak (J.). Breite seideglänzende Blätter (aus verd. Salzsäure + Alkohol + Äther). Sehr leicht löslich in Wasser. — $[PtCl_4]enH_2$. Braune rhombische Krystalle (v. LANG, *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien* **61** II, 192; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 606). — $[PtCl_4]enH_2 + 2H_2O$. *B.* Aus salzsaurem Äthylendiamin und Silberplatinchlorür; man fällt die gebildete Lösung mit Alkohol (JÖRGENSEN, *Z. a. Ch.* **25**, 373). Chamoisrote Nadeln. Verwittert leicht. Beim Erhitzen in wäßr. Lösung entsteht $[Pt\,enCl_2]$. — $[Pt\,en_2]Cl_2 + PtCl_2$ s. S. 248. — $2PtCl_2 + en + 2C_2H_4 = \left[\begin{matrix}C_2H_4\\Cl_2\end{matrix}Pt\,en\,Pt\begin{matrix}C_2H_4\\Cl_2\end{matrix}\right]$ (?). Hellgelber krystallinischer Niederschlag (JÖRGENSEN, *Z. a. Ch.* **48**, 376). — $2PtCl_2 + en + 2HCl + 2C_2H_4 = [Pt(C_2H_4)Cl_3]_2\,enH_2$ (?). Braungelbe Krystalle (GRIESS, MARTIUS, *A.* **120**, 327; J., *Z. a. Ch.* **48**, 375). Liefert bei der Zers. durch kaltes Wasser das Salz $2PtCl_2 + en + 2C_2H_4$ (J.). Beim Erhitzen mit Wasser entsteht $[Pt\,enCl_2]$ (G., M.; J.). — $[Pt\,en_2]Cl_2 + 2CuCl_2$ s. S. 248. — $2[Ag\,en]Cl + PtCl_2$ s. S. 233. — $[Pt\,en_2]Cl_2 + CoCl_2$ s. S. 248. — cis- und trans-$2[Co\,en_2Cl_2]Cl + PtCl_2$ s. S. 241. — cis- und trans-$2[Co\,en_2(NO_2)_2]Cl + PtCl_2$ s. S. 243. — $2[Co\,en_3]Cl_3 + 3PtCl_2$ s. S. 240. — $[Co\,en_2(NH_3)Cl]Cl_2 + PtCl_2$ s. S. 246. — $[Co^{III}{}_2Co^{II}\,en_4(OH_2)_2(OH)_4]Cl_4 + 2PtCl_2 + 2H_2O$ s. S. 247. — $[Ni\,en_3]Cl_2 + PtCl_2$ s. S. 247. — $[Ni\,en_2]Cl_2 + PtCl_2$ s. S. 248.

$[Pt\,en_2Cl_2]Cl_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von $[Pt\,en_2]Cl_2$ (KURNA- Pt^{IV}
KOW, Ж. **29**, 725 Anm., *Z. a. Ch.* **17**, 227 Anm.). Orangegelber krystallinischer Niederschlag. — $[Pt\,en_2Cl_2]Cl_2 + CuCl_2 + H_2O$. Grünlichgelbe Tafeln (KURNAKOW, Ж. **29**, 725; *Z. a. Ch.* **17**, 227). — $[Pt\,en_2(SCN)_2](SCN)_2$. Hellgelber krystallinischer Niederschlag. Färbt sich bei längerem Stehen an der Luft hellbraun. F: 141°. Unlöslich in Wasser, verd. und konz. Säuren (GROSSMANN, SCHÜCK, *B.* **39**, 1900). — ● $[Pt\,Cl_6]enH_2$. Dichter krystallinischer Niederschlag. Zersetzt sich beim Erwärmen, ohne zu schmelzen, unter Schwärzung (SCHACHT, *Ar.* **235**, 459). — $[PtBr_6]enH_2$. Rote sechsseitige Prismen und Tafeln. Ist bei 270° noch nicht geschmolzen (GUTBIER, BAURIEDEL, *B.* **42**, 4248). — $[Pt(SCN)_6]enH_2$. Gelber krystallinischer Niederschlag. F: 170—180° (Zers.) (GUARESCHI, *C.* **1891** II, 621). ● ● — $[Pt\,en_2Cl_2]Cl_2 + CuCl_2 + H_2O$ s. o. — cis- und trans-$2[Cr\,en_2Cl_2]Cl + PtCl_4 + 12H_2O$ s. S. 235. — cis- und trans-$2[Co\,en_2Cl_2]Cl + PtCl_4$ s. S. 241. — $2[Co\,en_2Br_2]Cl + PtCl_4 + 3H_2O$ s. S. 241. — $2[Co\,en_2Br_2]Br + PtBr_4$ s. S. 242. — cis- und trans-$2[Co\,en_2(NO_2)_2]Cl + PtCl_4$ s. S. 243. — $2[Co\,en_3]Cl_3 + 3PtCl_4 + 12H_2O$ s. S. 240. — $[Co\,en_2(NH_3)Cl]Cl_2 + PtCl_4 + H_2O$ s. S. 246. — $2[Co\,en_2(NH_3)_2]Cl_3 + 3PtCl_4 + 12H_2O$ s. S. 246. — $[Ni\,en_3]Cl_2 + PtCl_4$ s. S. 247. — $[Ni\,en_2]Cl_2 + PtCl_4$ s. S. 248.

Nebenprodukte bei der Darstellung des Äthylendiamins
aus Äthylenbromid und Ammoniak:

Diäthylendiamin $C_4H_{10}N_2 = \begin{matrix}CH_2\cdot NH\cdot CH_2\\ \cdot \quad\quad \cdot\\ CH_2\cdot NH\cdot CH_2\end{matrix}$ (Syst. No. 3460).

Triäthylendiamin $C_6H_{12}N_2$ (A. W. HOFMANN, *J.* **1858**, 343; vgl. dazu HARRIES, *A.* **294**, 350).

Diäthylentriamin $C_4H_{13}N_3 = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ s. S. 255.

Triäthylentriamin $C_6H_{15}N_3$. Kp: 216°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, fast unlöslich in Alkohol. Wird durch festes Kali aus der wäßr. Lösung abgeschieden. Zersetzt sich teilweise beim Destillieren (A. W. HOFMANN, *J.* **1861**, 514). — $C_6H_{15}N_3 + 2HBr$. — $C_6H_{15}N_3 + 3HBr$. — $2C_6H_{15}N_3 + 6HCl + 3PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser. — $C_6H_{15}N_3 + 3HCl + 3AuCl_3$. Gelbe, in Wasser, Alkohol und Äther lösliche Blättchen. Zersetzt sich bei längerem Kochen unter Metallabscheidung.

Tetraäthylentriamin $C_8H_{17}N_3$ (A. W. HOFMANN, *B.* **3**, 762).

Triäthylentetramin $C_6H_{18}N_4 = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ s. S. 255.

Umwandlungsprodukte ungewisser Konstitution aus Äthylendiamin.

Base $C_6H_{10}N_4$. *B.* Das bromwasserstoffsaure Salz entsteht beim Eintröpfeln von Bromwasser in die Lösung der Base $C_6H_{10}N_4S$ (s. u.) in 10 Tropfen Bromwasserstoffsäure (D: 1,49), verdünnt mit 50 ccm Wasser (JAFFÉ, KÜHN, *B.* **27**, 1664). — $C_6H_{10}N_4 + HBr$. Nadeln (aus 3 ccm absol. Alkohol + 50 ccm absol. Äther). Äußerst löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Natronlauge.

Base $C_6H_{10}N_4S$ = $\begin{matrix} CH_2\cdot N : C\cdot NH\cdot CH_2 \\ | \quad\quad >S \quad\quad | \\ CH_2\cdot NH\cdot C : N\cdot CH_2 \end{matrix}$ (?). *B.* Beim Eintröpfeln von Thiophosgen in die Lösung von 10 g Äthylendiamin in 200 g Chloroform unter Kühlung; die ausgeschiedene Masse wird abfiltriert, mit Alkohol gewaschen, in Wasser gelöst und mit Ammoniak gefällt (JAFFÉ, KÜHN, *B.* **27**, 1664). — Scheidet sich bei langsamem Krystallisieren (aus Wasser) in Prismen aus, die bei 218—220° unter Verkohlung schmelzen. Bei schnellem Krystallisieren entstehen Nadeln, die bei 227° schmelzen. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Liefert mit Bromwasser + HBr das Hydrobromid der Base $C_6H_{10}N_4$ (s. o.). — $C_6H_{10}N_4S + HCl$. Blättchen. F: 270° (Zers.). Sehr wenig löslich in Alkohol. — $C_6H_{10}N_4S + H_2SO_4$. Nadeln. F: 230—231°. — $C_6H_{10}N_4S + HNO_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 246° bis 247° (Zers.). — Pikrat $C_6H_{10}N_4S + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 229—230°. — $C_6H_{10}N_4S + HgCl_2$. Krystallpulver (aus Alkohol). — $C_6H_{10}N_4S + HCl + 2HgCl_2$. Niederschlag.

Verbindung $C_8H_{16}N_4$ = $\begin{matrix} CH_2-N\text{——}CH_2\text{——}N-CH_2 \\ | \quad >CH_2 \quad CH_2< \quad | \\ CH_2-N\text{——}CH_2\text{——}N-CH_2 \end{matrix}$ (?). *B.* Aus Äthylendiamin und Formaldehyd bei gewöhnlicher Temperatur in wäßr. Lösung (BISCHOFF, *B.* **31**, 3254). — Pyramiden (aus Benzol). F: 196°. Kp: 250° (geringe Zers.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol. Die wäßr. Lösung reagiert alkalisch. — Die salzsaure Lösung entwickelt allmählich Formaldehyd.

Verbindung $C_4H_7ON_2Cl_3$. *B.* Aus Äthylendiamin und Perchloraceton (CH. CLOËZ, *A. ch.* [6] **9**, 218). — Krystalle (aus Alkohol). F: 200°. Sublimiert in perlmutterglänzenden Blättchen.

Verbindung $C_{10}H_{10}O_4N_2Cl_6$ = $CHCl\cdot C(CHCl_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C(CHCl_2)\cdot CHCl$ (?) [je CHCl und C(CHCl₂) über O verbunden]. Zur Konstitution vgl. LEVY, *A.* **254**, 376. — *B.* Durch Erwärmen der Lösung von 1 Tl. symm. Tetrachlordiacetyl in 30 Tln. Alkohol (von 95%) mit Äthylendiamin (gelöst in Alkohol von 95%) und Fällen der rubinrot gewordenen Lösung durch Wasser (LEVY, WITTE, *A.* **254**, 94). — Haarfeine Nädelchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt unter Zers. bei 222—223°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol.

Funktionelle Derivate des Äthylendiamins.

α.β-Bis-[methylamino]-äthan, N.N′-Dimethyl-äthylendiamin $C_4H_{12}N_2 = CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von N.N′-Dimethyl-N.N′-bis-[benzolsulfonyl]-äthylendiamin $C_6H_5\cdot SO_2\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1520) mit überschüssiger rauchender Salzsäure (SCHNEIDER, *B.* **28**, 3074). Bei der Einw. von flüssigem Methylamin auf Äthylenbromid (GIBBS, *Am. Soc.* **28**, 1413). — Flüssig. Kp: 119°; D_4^0: 0,848; D_4^{15}: 0,828 (SCH.). Riecht ammoniakartig (SCH.). — $C_4H_{12}N_2 + 2HCl$. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 235—236° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser (SCH.). — $C_4H_{12}N_2 + 2HBr$. Würfelförmige, sehr hygroskopische Krystalle. F: 179° (unscharf). Unlöslich in trocknem Äther (G.). — Pikrat s. Syst. No. 523. — $C_4H_{12}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3 + H_2O$. Nädelchen. Goldgelbe Prismen (aus salzsäurehaltigem Wasser) (SCH.). — $C_4H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 4H_2O$ (?). Orangerote Nadeln (aus heißem Wasser). F: 209° (Zers.) (SCH.).

α.β-Bis-[dimethylamino]-äthan, N.N.N′.N′-Tetramethyl-äthylendiamin $C_6H_{16}N_2 = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Äthylendiamin und Formaldehyd in wäßr. Lösung beim Erhitzen auf 130—160° im Autoklaven (ESCHWEILER, D. R. P. 80520; *Frdl.* **4**, 30; *B.* **38**, 881). Durch 3-stdg. Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Dimethylamin in absol.-alkoh. Lösung mit 1 Mol.-Gew. Äthylenbromid in geschlossenem Rohr auf 100° und Destillieren des Produktes mit Kalilauge (FREUND, MICHAELIS, *B.* **30**, 1385; vgl. KNORR, *B.* **37**, 3510 Anm. 3). Neben Dimethyl-[β-oxy-äthyl]-amin $(CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2OH$ bei der Einw. von Alkalien auf Dimethyl-[β-chlor-äthyl]-amin $(CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$ bezw. auf dessen Polymerisationsprodukt, das N.N′-Dimethyl-piperazin-bis-chlormethylat $Cl(CH_3)_2N\!<\!\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\!>\!N(CH_3)_2Cl$ (Syst. No. 3460) (KNORR, *B.* **37**, 3495, 3508). Daher bildet sich Tetramethyl-äthylendiamin neben Di-

methyl-[β-oxy-äthyl]-amin auch durch Einw. von Alkalien auf das bei der Spaltung von α-Methylmorphimethin (Syst. No. 4785) mit Chlorwasserstoff entstehende basische Spaltungsprodukt, das aus Dimethyl-[β-chlor-äthyl]-amin besteht. Aus Thebain-jodmethylat (Syst. No. 4786) durch Kalilauge (F., M., *B.* **30**, 1384; vgl. KNORR, *B.* **37**, 3510 Anm. 2). Durch längeres Kochen von Thebain-jodmethylat mit Natriummethylatlösung (KNORR, *B.* **37**, 3499). — Öl. Kp_{745}: 120—122°. Äußerst leicht löslich in Wasser. — Beim Erhitzen mit Äthylenchlorid in Alkohol entsteht N.N'-Dimethyl-piperazin-bis-chlormethylat (Syst. No. 3460) (K.). — $C_6H_{16}N_2 + 2HCl$. Hygroskopische Krystalle (aus wenig Wasser + Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 300° (K.). Leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol (F., M.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — $C_6H_{16}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3$. Nädelchen. Schmilzt gegen 212° unter Zers. (F., M.; K.). — $C_6H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Blättchen. Sintert bei 245°, ist bei 252° vollständig zersetzt (F. M.; K.).

N.N.N.N'.N'.N'-Hexamethyl-äthylen-bis-ammoniumhydroxyd, Äthylen-bis-[trimethylammoniumhydroxyd], N.N.N'.N'-Tetramethyl-äthylendiamin-bis-hydroxymethylat $C_8H_{24}O_2N_2 = HO\cdot(CH_3)_3N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Jodid bildet sich neben N.N'-Dimethyl-piperazin-bis-jodmethylat (Syst. No. 3460) aus Äthylendiamin und CH_3I (A. W. HOFMANN, *J.* **1859**, 387). Das Bromid bildet sich neben anderen Verbindungen aus Trimethylamin und Äthylenbromid in Alkohol bei 100° (E. SCHMIDT, KLEINE, *A.* **337**, 84). — Salze. $C_8H_{22}N_2Cl_2$. Äußerst hygroskopisch (SCHNEIDER, *B.* **28**, 3073). — $C_8H_{22}N_2Br_2$ (SCHM., K., *A.* **337**, 84, 85). — $C_8H_{22}N_2I_2$ (A. W. H.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — $C_8H_{22}N_2Cl_2 + 2AuCl_3$. Goldgelbe Blättchen (aus verd. Salzsäure). F: 223° bis 225° (SCHM., K.). — $C_8H_{22}N_2Cl_2 + PtCl_4$. Orangefarbene längliche Tafeln (aus heißer Salzsäure). Schmilzt bei 286° (unter Zers.) (SCHN.), 275—276° nach vorhergehender Schwärzung (SCHM., K.). Sehr wenig löslich selbst in heißem Wasser (SCHM., K.).

$\alpha.\beta$-**Bis-[äthylamino]-äthan, N.N'-Diäthyl-äthylendiamin** $C_6H_{16}N_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Das Bis-hydrobromid entsteht neben anderen Verbindungen aus Äthylenbromid und Äthylamin (A. W. HOFMANN, *J.* **1859**, 389; **1861**, 521). Das Bis-hydrojodid entsteht neben anderen Verbindungen bei der Einw. von C_2H_5I auf Äthylendiamin (A. W. HO., *J.* **1859**, 386). Das Bis-hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von N.N'-Diäthyl-N.N'-bis-[benzolsulfonyl]-äthylendiamin $C_6H_5\cdot SO_2\cdot N(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)\cdot SO_2\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1520) mit konz. Salzsäure auf 160° (HINSBERG, STRUPLER, *A.* **287**, 222; SCHNEIDER, *B.* **28**, 3077). — Die durch Ag_2O oder Destillation mit wasserfreiem Baryt in Freiheit gesetzte Base ist flüssig. Kp: 149—150° (SCH.). Ist mit Wasserdämpfen flüchtig (A. W. HO.). Geht an feuchter Luft rasch in ein festes krystallisiertes Hydrat $C_6H_{16}N_2 + H_2O$ (A. W. HO., *J.* **1859**, 389; SCH., *B.* **28**, 3077) über. — $C_6H_{16}N_2 + 2HCl$ (bei 100°). Blättchen (aus Alkohol). F: 259—261° (unter Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser (SCH.). — $C_6H_{16}N_2 + 2HBr$ (A. W. HO.). — $C_6H_{16}N_2 + 2HI$ (A. W. HO.). — $C_6H_{16}N_2 + 2HCl + AuCl_3 + H_2O$. Kurze Prismen. F: 220° (SCH.). — $C_6H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Prismen (aus heißem Wasser). F: 223—224° (SCH.).

Als Nebenprodukte bei der Darstellung von N.N'-Diäthyl-äthylendiamin aus Äthylenbromid und Äthylamin wurden beobachtet:

Triäthyldiäthylentriamin $C_{10}H_{25}N_3 = C_2H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_2H_5$ (S. 256).

Triäthyltriäthylentriamin $C_{12}H_{27}N_3$. Stark kaustisches Öl (A. W. HOFMANN, *J.* **1861**, 517). — $C_{12}H_{27}N_3 + 3HCl + 3AuCl_3$. — $2C_{12}H_{27}N_3 + 6HCl + 3PtCl_4$. Sehr leicht löslich in Wasser.

Tetraäthylpentaäthylentetrammoniumbromid $C_{18}H_{42}N_4Br_4$ (A. W. HOFMANN, *J.* **1861**, 521).

Tetraäthylhexaäthylentetrammoniumbromid $C_{20}H_{44}N_4Br_4$ (A. W. HOFMANN, *J.* **1861**, 521).

Diäthyldiäthylendiamin, N.N'-Diäthyl-piperazin $C_8H_{18}N_2 =$
$C_2H_5\cdot N{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}}{>}N\cdot C_2H_5$ s. Syst. No. 3460.

α-**Amino-**β-**diäthylamino-äthan, N.N-Diäthyl-äthylendiamin** $C_6H_{16}N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Man erhitzt 23 g N-[β-Brom-äthyl]-phthalimid (Syst. No. 3210) mit 13 g Diäthylamin 3 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 100° und zersetzt das Produkt (1 Tl.) durch 2-stdg. Kochen mit 5 Tln. Salzsäure von 20% (RISTENPART, *B.* **29**, 2526). — Flüssig. Kp: 145°. $D_{13,5}^{18,5}$: 0,827. Raucht an feuchter Luft. — Pikrat s. Syst. No. 523. — $C_6H_{16}N_2 + 2AuCl_3$. Flache citronengelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 161—163°. — $C_6H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Säulen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 230° unter HCl-Entwicklung.

$\alpha.\beta$-**Bis-[diäthylamino]-äthan, N.N.N'.N'-Tetraäthyl-äthylendiamin** $C_{10}H_{24}N_2 = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Das Bis-hydrobromid entsteht neben Oktaäthyltriäthylentetrammoniumbromid (s. S. 252) aus Äthylenbromid und Diäthylamin (A. W. HOFMANN, *J.* **1861**, 520). Das Bis-hydrojodid entsteht neben anderen Verbindungen aus Äthylendiamin

und C_2H_5I (A. W. HOFMANN, *J.* **1859**, 386). — Die durch Ag_2O in Freiheit gesetzte Base ist mit Wasserdampf flüchtig. — $C_{10}H_{24}N_2 + 2HBr$. — $C_{10}H_{24}N_2 + 2HI$.

Als Nebenprodukt bei der Darstellung des Tetraäthyläthylendiamins aus Äthylenbromid und Diäthylamin wurde erhalten das Bromid des

Oktaäthyltriäthylentetrammoniumhydroxyds $C_{22}H_{58}O_4N_4 = C_{22}H_{54}N_4(OH)_4$. Aus dem Bromid wird durch Ag_2O die nicht flüchtige, freie Base erhalten (A. W. HOFMANN, *J.* **1861**, 520). — $C_{22}H_{54}N_4Br_4$. — $C_{22}H_{54}N_4I_4$. In Wasser leicht lösliche Krystalle. — $C_{22}H_{54}N_4Cl_4 + 4AuCl_3$. Krystalle. — $C_{22}H_{54}N_4Cl_4 + 2PtCl_4$. Blättchen, in Wasser fast unlöslich.

Behandelt man die freie Base mit Äthyljodid, so resultiert

Enneaäthyltriäthylentetrammoniumjodid $C_{24}H_{58}N_4I_4$.

N.N.N.N'.N'.N'-Hexaäthyl-äthylen-bis-ammoniumhydroxyd, Äthylen-bis-[triäthylammoniumhydroxyd], N.N.N'.N'-Tetraäthyl-äthylendiamin-bis-hydroxyäthylat $C_{14}H_{36}O_2N_2 = HO\cdot(C_2H_5)_3N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_3\cdot OH$. Das Jodid bildet sich neben anderen Verbindungen bei der Einw. von C_2H_5I auf Äthylendiamin (A. W. HOFMANN, *J.* **1859**, 386). Das Bromid entsteht aus Triäthylamin und Äthylenbromid bei 6-stdg. Erwärmen auf 80—90° in Alkohol (LUCIUS, *Ar.* **245**, 251). — Salze. $C_{14}H_{34}N_2Br_2$. Derbe Prismen (aus absol. Alkohol). F: 245—246° (L.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Wasser (L.). Gibt mit alkoh. Kalilauge die freie Base (L.). — $C_{14}H_{34}N_2I_2$ (H.). — $C_{14}H_{34}N_2Cl_2 + PtCl_4$. Orangerote Nadeln. F: 211° (Zers.) (L.).

N.N'-Dimethyl-N.N'-diäthyl-N-propyl-äthylendiammoniumsalze $Ac\cdot(C_3H_7)(C_2H_5)(CH_3)N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH(CH_3)(C_2H_5)\cdot Ac$ und **N.N'-Dimethyl-N.N'-diäthyl-N.N'-dipropyl-äthylendiammoniumsalze** $Ac\cdot(C_3H_7)(C_2H_5)(CH_3)N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)\cdot Ac$ s. VAN RIJN, *C.* **1898** I, 727.

α.β-**Bis-[isobutylidenamino]-äthan, N.N'-Diisobutyliden-äthylendiamin** $C_{10}H_{20}N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH:N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N:CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Äthylendiamin auf eine äther. Lösung von 2 Mol.-Gew. Isobutyraldehyd bei 0° (KOLDA, *M.* **19**, 610). — Wasserhelle dickliche Flüssigkeit von eigentümlichem gewürzhaftem Geruch. Kp_{18}: 87—89°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser. — Beim Stehen an feuchter Luft, beim Zusammenbringen mit verd. Säuren, sowie beim Kochen mit Wasser zerfällt die Base in ihre Komponenten. — $C_{10}H_{20}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelblich, amorph. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther, sehr wenig löslich in heißem Wasser.

α.β-**Bis-[isoamylidenamino]-äthan, N.N'-Diisoamyliden-äthylendiamin** $C_{12}H_{24}N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Isovaleraldehyd in Äther auf 1 Mol.-Gew. Äthylendiamin (KOLDA, *M.* **19**, 615). — Sirupartige wasserhelle Flüssigkeit von aromatischem Geruch und stark basischem Charakter. Kp_{20}: 123—125°. Leicht löslich in Äther und Benzol, sehr wenig löslich in Alkohol und Petroleumäther. — $C_{12}H_{24}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Amorpher Niederschlag. Sehr wenig löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther.

Glyoxalderivat des Äthylendiamins $C_8H_{14}ON_4$. Konstitution vielleicht

$$\begin{array}{l} CH:N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH \\ \vdots \\ CH:N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH \end{array} \!\!>\! CH\cdot CHO.$$

— *B.* Bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Glyoxal in 90%-igem Alkohol auf 2 Mol.-Gew. Äthylendiamin (KOLDA, *M.* **19**, 623). — Braungelbe, schwach durchsichtige, lamellenartige Masse. F: 145—146°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_8H_{14}ON_4 + 2HCl + PtCl_4$. Amorph.

N.N'-Bis-[methyl-acetonyl-methylen]-äthylendiamin bezw. **Äthylen-bis-[2-amino-penten-(2)-on-(4)]** $C_{12}H_{20}O_2N_2 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. $CH_3\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C(CH_3):CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Mol. Äthylendiamin und 2 Mol. Acetylaceton (A. COMBES, C. COMBES, *C. r.* **108**, 1252; *Bl.* [3] 7, 788). — Krystalle (aus Alkohol). F: 111,5° (korr.). Siedet im Vakuum unzersetzt bei 245°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem, unlöslich in Äther. — $C_{12}H_{20}O_2N_2 + 2HCl$. Schmilzt oberhalb 280°. Wird durch Wasser zersetzt. — $CuC_{12}H_{18}O_2N_2$. Violette rechteckige Täfelchen. F: 137°.

N-Äthyliden-N'-[γ-oxy-butyliden]-äthylendiamin $C_8H_{16}ON_2 = CH_3\cdot CH(OH)CH_2\cdot CH:N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N:CH\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. einer äther. Lösung von Acetaldehyd auf Äthylendiamin bei 8—10° (KOLDA, *M.* **19**, 617). — Feines weißes Pulver. F: 111—113°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Bei der Zers. mit Wasser entstehen Äthylendiamin, Acetaldehyd und Crotonaldehyd. — $C_8H_{16}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Amorph. Unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol, sehr wenig löslich in heißem Wasser.

α.β-Bis-[formamino]-äthan, N.N'-Diformyl-äthylendiamin $C_4H_8O_2N_2 = OHC\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CHO$. *B.* Bei der Einw. von Chloral auf Äthylendiamin (A. W. HOFMANN, *B.* 5, 247). — Sirup. Wird durch Säuren und Alkalien leicht gespalten in Ameisensäure und Äthylendiamin.

N-Trichloracetyl-äthylendiamin $C_4H_7ON_2Cl_3 = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CCl_3$.
Eine Verbindung $C_4H_7ON_2Cl_3$, die von CH. CLOËZ (*A. ch.* [6] 9, 218) als Trichloracetyläthylendiamin beschrieben wurde, aber eine andere Konstitution gehabt haben dürfte, s. S. 250.

α.β-Bis-[acetamino]-äthan, N.N'-Diacetyl-äthylendiamin, Äthylen-bis-acetamid $C_6H_{12}O_2N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt ein Gemisch aus 2 Tln. Äthylendiaminhydrat und 3 Tln. Essigsäureanhydrid, bis der Siedepunkt auf 170° bis 175° gestiegen ist (A. W. HOFMANN, *B.* 21, 2332). — Nadeln. F: 172°. Äußerst löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther. — Geht bei der Destillation teilweise, leichter beim Erhitzen im Chlorwasserstoffstrom, in Äthenyläthylendiamin $\begin{matrix}CH_2\cdot N= \\ CH_2\cdot NH\end{matrix}\!\!>C\cdot CH_3$ (Syst. No. 3461) über. — $C_6H_{12}O_2N_2 + HCl + AuCl_3$. Gelber krystallinischer Niederschlag. — $2C_6H_{12}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Tiefrote Krystalle.

α.β-Bis-[propionylamino]-äthan, N.N'-Dipropionyl-äthylendiamin $C_8H_{16}O_2N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben Propenyläthylendiamin (Syst. No. 3461) bei der Destillation von 10 g salzsaurem Äthylendiamin mit 18 g propionsaurem Natrium (KLINGENSTEIN, *B.* 28, 1175). Aus Äthylendiamin und Propionsäureanhydrid oder Propionsäurechlorid in Äther (CHATTAWAY, *Soc.* 87, 383). — Farblose Platten (aus Alkohol). F: 160—162° (K.), 192° (CH.). Leicht löslich in Alkohol (CH.).

α.β-Bis-[butyrylamino]-äthan $C_{10}H_{20}O_2N_2 = CH_3\cdot [CH_2]_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_2\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben Butenyläthylendiamin (Syst. No. 3461) bei der Destillation von 1 Mol.-Gew. salzsaurem Äthylendiamin mit 2 Mol.-Gew. buttersaurem Natrium (KLINGENSTEIN, *B.* 28, 1176). — Kp_{23}: ca. 230°.

Äthylen-bis-oxamidsäure $C_6H_8O_6N_2 = HO_2C\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Beim Schütteln von 7 g N.N'-Bis-[cyanacetyl]-äthylendiamin (s. u.), verteilt in 50 ccm Wasser, mit 460—470 ccm einer kalt gesättigten Lösung von $KMnO_4$; man läßt 18 Stdn. stehen und fällt die filtrierte Lösung durch Salzsäure (GUARESCHI, *B.* 26 Ref., 92; *J.* 1892, 1690; *C.* 1892 II, 516). — Krystallisiert aus Wasser mit $2H_2O$ in glänzenden Prismen. Verliert das Krystallwasser bei 100°. F: 202—202,5°. Schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Äther. — $Ag_2C_6H_6O_6N_2$. Krystallpulver.

Äthylen-bis-oxamidsäureäthylester $C_{10}H_{16}O_6N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Diäthyloxalat und Äthylendiamin in alkoh. Lösung (A. W. HOFMANN, *B.* 5, 247). — Schuppen.

α.β-Bis-[cyanacetyl-amino]-äthan, N.N'-Bis-[cyanacetyl]-äthylendiamin $C_8H_{10}O_2N_4 = NC\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus Cyanessigester und Äthylendiamin (GUARESCHI, *B.* 25 Ref., 326; *J.* 1892, 1689; *C.* 1892 I, 382). — Nadeln (aus Alkohol). F: 190—191,5°. In kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser und Alkohol leicht löslich, in Äther unlöslich. — Beim Behandeln mit Kaliumpermanganat entstehen HCN, Äthylen-bis-oxamidsäure (s. o.) und etwas Oxamid (G., *C.* 1892 II, 516).

α.β-Bis-[β-carboxy-propionylamino]-äthan, Äthylen-bis-succinamidsäure $C_{10}H_{16}O_6N_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei 10 Minuten langem Kochen von 22,4 g Äthylen-bis-succinimid $\begin{matrix}CH_2\cdot CO \\ CH_2\cdot CO\end{matrix}\!\!>N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N\!\!<\!\!\begin{matrix}CO\cdot CH_2 \\ CO\cdot CH_2\end{matrix}$ (Syst. No. 3201) mit 20 g Barythydrat und Wasser (MASON, *Soc.* 55, 12). — Viereckige Tafeln. F: 184—185°. Leicht löslich in heißem Wasser, sehr wenig in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther und Ligroin. — Geht beim Erwärmen mit säurehaltigem Wasser sehr leicht in Äthylen-bis-succinimid über. — $CaC_{10}H_{14}O_6N_2 + 3H_2O$. Prismen. — $Ag_2C_{10}H_{14}O_6N_2$. Unlöslicher Niederschlag.

Acetylendicarbonsäure-äthylester-[β-amino-äthyl-amid] $C_8H_{12}O_3N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C\vdots C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Äthylendiamin mit 1 Mol.-Gew. α.α'-Dibrom-bernsteinsäure-diäthylester, gelöst in absol. Alkohol (FORSSELL, *B.* 24, 1848). — Nadeln oder Säulen (aus heißem Alkohol). F: 161°.

N-Carboxy-äthylendiamin, N-[β-Amino-äthyl]-carbamidsäure $C_3H_8O_2N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2H$ *B.* Aus Äthylendiamin und Kohlendioxyd (Chem. Fabr. Schering, D. R. P. 123138; *C.* 1901 II, 519). — Luft- und lichtbeständig. Verflüchtigt sich im Röhrchen gegen 170°. Leicht löslich in Wasser; die Lösung reagiert stark alkalisch.

N-Dithiocarboxy-äthylendiamin, N-[β-Amino-äthyl]-dithiocarbamidsäure $C_3H_8N_2S_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS_2H$. *B.* Bei der Einw. von CS_2 auf Äthylendiamin in Gegenwart von Alkohol (A. W. HOFMANN, *B.* 5, 241). — Säulenförmige Krystalle (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol und Äther. — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Zerfällt beim Kochen mit $HgCl_2$ in H_2S und Äthylenthioharnstoff $\begin{matrix}CH_2\cdot NH\\ \vdots \\ CH_2\cdot NH\end{matrix}\!\!>\!CS$ (Syst. No. 3557).

N.N-Diäthyl-N'-dithiocarboxy-äthylendiamin, N-[β-Diäthylamino-äthyl]-dithiocarbamidsäure $C_7H_{16}N_2S_2 = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS_2H$. *B.* Beim Eintröpfeln von 1 ccm CS_2 in die Lösung von 1 ccm N.N-Diäthyl-äthylendiamin in 20 ccm Äther (RISTENPART, *B.* **29**, 2527). — Säulen (aus Wasser). F: 159° (Zers.).

α.β-Bis-[carbomethoxy-amino]-äthan, N.N'-Dicarbomethoxy-äthylendiamin, Äthylen-diurethylan $C_6H_{12}O_4N_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Äthylendiamin und 2 Mol.-Gew. Kohlensäuredimethylester bei 100° (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 7, 258). Aus Natriummethylat und β-[Carbomethoxyamino]-propionsäurebromamid $CH_3\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NHBr$ (Syst. No. 365) (FOLIN, *Am.* **19**, 335). — Dünne Tafeln. F: 132—133° (FR., K.). Sehr leicht löslich in kochendem Wasser, in Alkohol und Chloroform, weniger in Äther und Benzol (FR., K.). — Liefert mit HNO_3 ein Dinitroderivat $CH_3\cdot O_2C\cdot N(NO_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$ (S. 257) (FR., K.).

α.β-Bis-[carbäthoxy-amino]-äthan, N.N'-Dicarbäthoxy-äthylendiamin, Äthylendiurethan $C_8H_{16}O_4N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Versetzen einer äther. Lösung von Chlorameisensäureäthylester mit einer alkoh.-äther. Lösung von Äthylendiamin; man reinigt das Prod. durch Destillation im Vakuum (E. FISCHER, KOCH, *A.* **232**, 228). Neben Äthylenharnstoff (Syst. No. 3557) aus Äthylendiamin und Diäthylcarbonat (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 7, 260). Beim Kochen von Succinazid (Bd. II, S. 617—618) mit Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **52**, 222). — Nadeln (aus Wasser). F: 112° (E. FI., Ko.), 110° (C.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich schwer in Wasser (E. FI., Ko.).

α.β-Diureido-äthan, N.N'-Dicarbaminyl-äthylendiamin, Äthylen-diharnstoff $C_4H_{10}O_2N_4 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem Äthylendiamin und Silbercyanat (VOLHARD, *A.* **119**, 349). — Nadeln. F: 192°. Sehr leicht löslich in kochendem Wasser, weniger in kaltem, schwer in kochendem absol. Alkohol, unlöslich in Äther. — Gibt, selbst in großer Verdünnung, mit einer sauren Lösung von Quecksilbernitrat eine weiße käsige Fällung. Zerfällt beim Eindampfen mit Kalilauge in Äthylendiamin, Ammoniak und Kohlensäure. — $C_4H_{10}O_2N_4 + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Schuppen. — $2C_4H_{10}O_2N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Dunkelorangegelbe Krystalle. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol.

α.β-Bis-[ω-äthyl-ureido]-äthan, N.N'-Bis-[äthylcarbaminyl]-äthylendiamin, Äthylen-bis-[ω-äthyl-harnstoff] $C_8H_{18}O_2N_4 = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylendiamin und Äthylisocyanat (VOLHARD, *A.* **119**, 357). — Nadeln. F: 201°. Leicht löslich in heißem Wasser, weniger in kaltem, fast unlöslich in absol. Alkohol. — Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Äthylamin und Äthylendiamin.

α.β-Bis-[ω-allyl-thioureido]-äthan, N.N'-Bis-[allylthiocarbaminyl]-äthylendiamin, Äthylen-bis-[ω-allyl-thioharnstoff] $C_{10}H_{18}N_4S_2 = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH{:}CH_2$. *B.* Beim Versetzen einer alkoh. Lösung von Äthylendiamin mit etwas überschüssigem Allylsenföl (LELLMANN, WÜRTHNER, *A.* **228**, 234). — Bräunliches dickes Öl von widerlichem Geruche. Mischt sich mit Alkohol und Chloroform.

N.N'-Diäthyl-N.N'-dicarbaminyl-äthylendiamin, Äthylen-bis-[äthylharnstoff] $C_8H_{18}O_2N_4 = H_2N\cdot CO\cdot N(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus bromwasserstoffsaurem N.N'-Diäthyl-äthylendiamin in wäßr. Lösung und Silbercyanat (VOLHARD, *A.* **119**, 355). — Platte Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmilzt unter Zers. bei 124°. Leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, unlöslich in Äther. Zerfällt bei längerem Kochen mit Salzsäure in NH_3 und Diäthyläthylendiamin. — $2C_8H_{18}O_2N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Krystallkörner. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Zersetzt sich beim Umkrystallisieren aus Wasser.

Äthylen-bis-[β-imino-buttersäure] bezw. **Äthylen-bis-[β-amino-crotonsäure]** $C_{10}H_{16}O_4N_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot C(CH_3){:}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N{:}C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bezw. $HO_2C\cdot CH{:}C(CH_3)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C(CH_3){:}CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1 Tl. Äthylendiamin und 3 Tln. Acetessigsäureäthylester bei 140° in geschlossenem Rohr (MASON, *B.* **20**, 274). — Seideglänzende Schuppen (aus Alkohol). F: 167—168°. Leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in kaltem Alkohol, Äther und Benzol. — Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv violett gefärbt.

Dimethylester $C_{12}H_{20}O_4N_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C(CH_3){:}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N{:}C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ bezw. $CH_3\cdot O_2C\cdot CH{:}C(CH_3)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C(CH_3){:}CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Er-

wärmen von 22 g Acetessigsäuremethylester, gelöst in 2 Vol. Alkohol mit 15 g Äthylendiamin auf dem Wasserbade (MASON, DRYFOOS, *Soc.* **63**, 1311). — Tafeln (aus Alkohol). F: 136—137°. Leicht löslich in Äther und Benzol, unlöslich in Wasser.

Diäthylester $C_{14}H_{24}O_4N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C(CH_3){:}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N{:}C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH{:}C(CH_3)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C(CH_3){:}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Vermischen der Lösung von 2 Mol.-Gew. Acetessigsäureäthylester in dem gleichen Volumen Alkohol mit 1 Mol.-Gew. Äthylendiamin (MASON, *B.* **20**, 274; Ges. f. chem. Industrie [Basel], D. R. P. 39149; *Frdl.* **1**, 214). — Prismen (aus Alkohol). F: 126—127°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Ligroin, in kaltem Alkohol, Äther und Benzol.

Äthylen-bis-[β-imino-α-methyl-buttersäure-äthylester] bezw. Äthylen-bis-[β-amino-α-methyl-crotonsäure-äthylester] $C_{16}H_{28}O_4N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CH_3)\cdot C(CH_3){:}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N{:}C(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(CH_3){:}C(CH_3)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C(CH_3){:}C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 12 g Methylacetessigsäureäthylester, 8 g Äthylendiamin und 20 ccm Alkohol (MASON, DRYFOOS, *Soc.* **63**, 1310). — Dicke Tafeln (aus Alkohol). F: 103—104°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroin.

Äthylen-bis-[β-imino-α-äthyl-buttersäure-äthylester] bezw. Äthylen-bis-[β-amino-α-äthyl-crotonsäure-äthylester] $C_{18}H_{32}O_4N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(C_2H_5)\cdot C(CH_3){:}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N{:}C(CH_3)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(C_2H_5){:}C(CH_3)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C(CH_3){:}C(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 14 g Äthylacetessigsäureäthylester, 8 g Äthylendiamin und 20 ccm Alkohol (MASON, DRYFOOS, *Soc.* **63**, 1310). — Tafeln. F: 106—107°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroin.

Mucobromsäure-Derivat des Äthylendiamins $C_6H_8O_2N_2Br_2 = \begin{matrix} BrC-CO\cdot O\cdot NH_3\cdot CH_2 \\ \| \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ BrC\cdot CH{=\!=\!=}N-CH_2 \end{matrix}$ oder $HO_2C\cdot CBr{:}CBr\cdot CH\left\langle\begin{matrix} NH-CH_2 \\ | \\ NH-CH_2 \end{matrix}\right.$. *B.* Durch Eintröpfeln von Äthylendiaminhydrat in eine absol.-alkoh. Lösung von Mucobromsäure $OHC\cdot CBr{:}CBr\cdot CO_2H$ (BISTRZYCKI, HERBST, *B.* **34**, 1020). — Gelbe Kryställchen. Zersetzt sich bei 117°. Löslich in kalter verd. Soda. Unlöslich in organischen Solvenzien; verharzt an der Luft.

Äthylen-bis-[iminomethyl-malonsäure-diäthylester] bezw. Äthylen-bis-[amino-methylen-malonsäure-diäthylester] $C_{18}H_{28}O_8N_2 = (C_2H_5\cdot O_2C)_2CH\cdot CH{:}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N{:}CH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ bezw. $(C_2H_5\cdot O_2C)_2C{:}CH\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH{:}C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht neben Äthylenmalonamid $H_2C\left\langle\begin{matrix} CO\cdot NH\cdot CH_2 \\ \vdots \\ CO\cdot NH\cdot CH_2 \end{matrix}\right.$ (Syst. No. 3587) bei mehrstdg. Stehen von α.γ-Dicarboxy-glutaconsäure-tetraäthylester mit wäßr. Äthylendiaminlösung (RUHEMANN, SEDGWICK, *B.* **28**, 823). — Prismen (aus Wasser). F: 126°. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser.

Bis-[β-amino-äthyl]-amin, Diäthylentriamin $C_4H_{13}N_3 = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Die bei der Einw. von NH_3 auf Äthylenbromid gebildeten Amine vom Siedepunkt 200—230° werden in Platindoppelsalze übergeführt; zuerst krystallisiert das schwerer lösliche Doppelsalz des Diäthylentriamins, in der Mutterlauge bleibt das Doppelsalz des Triäthylentriamins (S. 249) (A. W. HOFMANN, *J.* **1861**, 514; *B.* **23**, 3711). — Stark alkal. Flüssigkeit. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 208°. Mit Wasser und Alkohol mischbar; in Äther fast unlöslich. Bildet schwerer ein Hydrat als die Diamine. Die Salze sind leicht löslich in H_2O, schwer in Alkohol. — Beim Erhitzen des Hydrochlorids entstehen salzsaures Piperazin (Syst. No. 3460) und NH_4Cl (A. W. H., *B.* **23**, 3724). — $2C_4H_{13}N_3 + 6HCl + 3PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln. Kann nicht unzersetzt umkrystallisiert werden.

Diäthyldiäthylentriamin $C_8H_{21}N_3 = (C_2H_4)_2N_3H_3(C_2H_5)_2$. *B.* Findet sich in den höher siedenden Produkten der Einw. von ammoniakhaltigem Äthylamin auf Äthylenbromid (A. W. HOFMANN, *J.* **1861**, 518). — $C_8H_{21}N_3 + 3HCl$. Blätter. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol oder Äther. — $C_8H_{21}N_3 + 2HI$. — $C_8H_{21}N_3 + 3HI$. — $C_8H_{21}N_3 + 3HNO_3$. Rektanguläre Tafeln.

N.N′-Bis-[β-amino-äthyl]-äthylendiamin, Triäthylentetramin $C_6H_{18}N_4 = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Aus Äthylenbromid und Äthylendiamin oder — weniger rein — aus Äthylenbromid und alkoh. Ammoniak (A. W. HOFMANN, *J.* **1861**, 519), besser bei 12-stdg. Erhitzen von 5 Tln. Äthylendiaminhydrat mit 2 Tln. Äthylenchlorid und etwas Wasser auf 100° (A. W. HOFMANN, *B.* **23**, 3712). — Zähflüssig. Erstarrt bei —18° krystallinisch und schmilzt bei +12°. Kp: 266—267°. D^{15}: 0,9817. Löslich in Wasser und Alkohol. Die Salze lösen sich meist leicht in Wasser, aber nicht in Alkohol. Das Hydrochlorid zerfällt bei der Destillation in NH_4Cl und salzsaures Piperazin (Syst. No. 3460) (A. W. H., *B.* **23**, 3725). — $C_6H_{18}N_4 + 4HCl$ (bei 100°). — $C_6H_{18}N_4 + 3HBr$. —

$C_6H_{18}N_4 + 4HBr + H_2O$. Prismen (aus verd. Alkohol). Rhombisch pyramidal (FOCK, *B.* **23**, 3714; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 58). — $C_6H_{18}N_4 + 4HCl + 4AuCl_3$. Schimmernde Blättchen. — $C_6H_{18}N_4 + 4HCl + 8AuCl_3$. Unlöslich in Wasser. — $C_6H_{18}N_4 + 4HCl + 2PtCl_4$ (bei 100°). Dünne, schwer lösliche Blättchen.

Äthyl-bis-[β-äthylamino-äthyl]-amin, Triäthyldiäthylentriamin $C_{10}H_{25}N_3 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylamin und Äthylenbromid, neben anderen Produkten (A. W. HOFMANN, *J.* **1861**, 517). — Siedet bei 220—250°. — $2C_{10}H_{25}N_3 + 6HCl + 3PtCl_4$. Schwer löslich in Wasser.

Tris-[β-amino-äthyl]-amin, Triamino-triäthylamin $C_6H_{18}N_4 = N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2)_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei 2-stdg. Erhitzen auf 150° von 2 g Tris-[β-phthalimido-äthyl]-amin $\left[C_6H_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}N \cdot CH_2 \cdot CH_2\right]_3 N$ (Syst. No. 3218) mit 5 ccm konz. Salzsäure (RISTENPART, *B.* **29**, 2531). — Dickflüssig. Erstarrt an der Luft durch Aufnahme von Kohlendioxyd. Kp_{744}: 263°. D_{19}^{19}: 0,977. Unlöslich in Äther, löslich in Alkohol und Chloroform. — $C_6H_{18}N_4 + 3HCl$. Irisierende Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt nicht bis 300°. — $C_6H_{18}N_4 + 3HBr$. Stäbchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt nicht bis gegen 300°. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — $C_6H_{18}N_4 + 3HCl + 3AuCl_3$. Dunkelgelbe Blättchen. F: 185° (Zers.). — $2C_6H_{18}N_4 + 6HCl + 3PtCl_4$. Tafeln. Zersetzt sich bei 280° unter Aufschäumen.

N.N′-Dichlor-N.N′-diacetyl-äthylendiamin $C_6H_{10}O_2N_2Cl_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NCl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus N.N′-Diacetyl-äthylendiamin und unterchloriger Säure in wäßr. Lösung (CHATTAWAY, *Soc.* **87**, 382). — Farblose Prismen (aus Chloroform + Petroleum). F: 94°. Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren unter Abgabe von Chlor.

N.N′-Dichlor-N.N′-dipropionyl-äthylendiamin $C_8H_{14}O_2N_2Cl_2 = C_2H_5 \cdot CO \cdot NCl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NCl \cdot CO \cdot C_2H_5$. *B.* Aus N.N.′-Dipropionyl-äthylendiamin in Chloroform und unterchloriger Säure in Wasser (CH., *Soc.* **87**, 384). — Hellgelbes Öl. Explodiert beim Erhitzen.

α.β-Bis-[dichloramino]-äthan, N.N.N′.N′-Tetrachlor-äthylendiamin $C_2H_4N_2Cl_4 = Cl_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NCl_2$. *B.* Aus Äthylendiamin in 50%iger Essigsäure beim Eingießen in überschüssige Chlorkalklösung (CH., *Soc.* **87**, 381). — Gelbes Öl von sehr stechendem und die Augen reizendem Geruch. Kp_{50}: 116°. Explodiert beim Erhitzen unter Luftdruck.

N.N′-Dibrom-N.N′-diacetyl-äthylendiamin $C_6H_{10}O_2N_2Br_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NBr \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus N.N′-Diacetyl-äthylendiamin und unterbromiger Säure in wäßr. Lösung (CHATTAWAY, *Soc.* **87**, 383). — Gelbliche Prismen. F: 150—155° (Zers.).

N.N′-Dibrom-N.N′-dipropionyl-äthylendiamin $C_8H_{14}O_2N_2Br_2 = C_2H_5 \cdot CO \cdot NBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NBr \cdot CO \cdot C_2H_5$. *B.* Analog wie bei der entsprechenden Chlorverbindung (CH., *Soc.* **87**, 384). — Hellgelbe Prismen. F: 112°. Zersetzt sich gegen 160° unter Explosion.

α.β-Bis-[dibromamino]-äthan, N.N.N′.N′-Tetrabrom-äthylendiamin $C_2H_4N_2Br_4 = Br_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NBr_2$. *B.* Aus Äthylendiamin in Essigsäure und überschüssiger unterbromiger Säure (CH., *Soc.* **87**, 382). — Orangerote sechsseitige Prismen (aus Chloroform). F: 62°. Explosiv. Zersetzt sich beim Aufbewahren.

Äthylendiamin-N-sulfinsäure, N-[β-Amino-äthyl]-thionamidsäure $C_2H_8O_2N_2S = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_2H$. *B.* Bildet sich allmählich durch Abspaltung von SO_2 aus der Äthylen-bis-thionamidsäure (s. u.) (MICHAELIS, GRÄNTZ, *B.* **30**, 1011). — Weiße, sehr hygroskopische Masse, die sich beim Erhitzen zersetzt.

Äthylendiamin-N.N′-disulfinsäure, Äthylen-bis-thionamidsäure $C_2H_8O_4N_2S_2 = HO_2S \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_2H$. *B.* Beim Einleiten von SO_2 in die äther. Suspension von wasserfreiem Äthylendiamin (MICHAELIS, GRÄNTZ, *B.* **30**, 1011). — Weiße, sich bald gelb färbende, hygroskopische Masse, welche sehr schnell 1 Mol. SO_2 verliert und in N-[β-Amino-äthyl]-thionamidsäure (s. o.) übergeht.

α.β-Bis-[thionylamino]-äthan, N.N′-Dithionyl-äthylendiamin $C_2H_4O_2N_2S_2 = OS : N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N : SO$. *B.* Beim Zutropfen von Thionylchlorid zu einer durch eine Kältemischung gekühlten äther. Suspension von wasserfreiem Äthylendiamin (MICHAELIS, GRÄNTZ, *B.* **30**, 1009). — Hellgelbe, dickliche, wie Chlorkalk riechende Flüssigkeit bezw. bei +5,5° schmelzende Krystalle. Kp_{25}: 100°. Leicht löslich in Alkohol. — Wird durch Wasser allmählich unter hydrolytischer Spaltung in Lösung gebracht. Verharzt sehr bald. Kondensiert sich mit Aldehyden zu Derivaten der N-[β-Amino-äthyl]-thionamidsäure.

N.N′-Dinitroso-N.N′-dimethyl-äthylendiamin $C_4H_{10}O_2N_4 = CH_3 \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit auf die salzsaure Lösung von N.N-Dimethyl-äthylendiamin (SCHNEIDER, *B.* **28**, 3076). — Schwach gelbgrüne Blätter (aus Alkohol + Äther). F: 60—61°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther.

N.N'-Dinitroso-N.N'-diäthyl-äthylendiamin $C_6H_{14}O_2N_4 = C_2H_5\cdot N(NO)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(NO)\cdot C_2H_5$. Gelbgrünes Öl. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Äther (SCHNEIDER, *B.* **28**, 3077).

α.β-**Bis-[nitramino]-äthan, N.N'-Dinitro-äthylendiamin** $C_2H_6O_4N_4 = O_2N\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot NO_2$ und sein Monomethyl- und Dimethyl-Derivat s. Syst. No. 395.

N.N'-Dinitro-N.N'-dicarbomethoxy-äthylendiamin, N.N'-Dinitro-äthylen-diurethylan $C_6H_{10}O_8N_4 = CH_3\cdot O_2C\cdot N(NO_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Auflösen von Äthylen-diurethylan in höchst konz. Salpetersäure (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 7, 259). — Nadeln (aus Wasser). F: 132°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, weniger in Alkohol und Äther. — Wird durch Aufkochen mit Wasser nicht verändert. Liefert mit Ammoniak N.N'-Dinitro-äthylendiamin (Syst. No. 395) und Carbamidsäuremethylester (F., K., *R.* **7**, 343).

N.N'-Dinitro-N.N'-dicarbäthoxy-äthylendiamin, N.N'-Dinitro-äthylen-diurethan $C_8H_{14}O_8N_4 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot N(NO_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Auflösen von Äthylen-diurethan in höchst konz. Salpetersäure (F., K., *R.* **7**, 260). — Feine Nadeln (aus Wasser). F: 83—84°. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, weniger in Alkohol. — Wird durch Aufkochen mit Wasser nicht verändert. Beim Destillieren mit Kalilauge werden Alkohol und N.N'-Dinitro-äthylendiamin abgespalten.

3. Diamine $C_3H_{10}N_2$.

1. ***1.2-Diamino-propane, α.β-Diamino-propane, Propylendiamine*** $C_3H_{10}N_2 = CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot NH_2$.

a) ***Rechtsdrehendes Propylendiamin, d-Propylendiamin*** $C_3H_{10}N_2 = CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Man behandelt inaktives Propylendiamin mit d-Weinsäure, wobei das Di-d-tartrat des l-Propylendiamins auskrystallisiert; man spaltet das zurückbleibende unreine Di-d-tartrat des d-Propylendiamins durch Kali und reinigt das erhaltene d-Propylendiamin, indem man mit l-Weinsäure das Di-l-tartrat darstellt und letzteres wiederholt aus heißem Wasser umkrystallisiert (TSCHUGAJEW, SOKOLOW, *B.* **42**, 56). — Kp: 120,5°. D_4^{25}: 0,8584. $[\alpha]_D^{25}$: +29,78°. — Di-l-tartrat. F: 143°. — $[Ptpn_2]Cl_2$ (pn = $CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot NH_2$). Krystalle (aus verd. Alkohol). Löslichkeit in Alkohol verschiedener Verdünnung: TSCH., S., *B.* **42**, 58. $[\alpha]_D^{25}$: —46,45° (in Wasser; p = 8,27). — $[Ptpn_2](NO_3)_2$. $[\alpha]_D^{25}$: —40,55° (in Wasser; p = 8,36).

b) ***Linksdrehendes Propylendiamin, l-Propylendiamin*** $C_3H_{10}N_2 = CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Spaltung von inaktivem Propylendiamin mittels d-Weinsäure (BAUMANN, *B.* **28**, 1180; TSCHUGAJEW, SOKOLOW, *B.* **42**, 55). — Kp: 120,5° (TSCH., S.). $D_4^{24,3}$: 0,91186 (B.); D_4^{25}: 0,8588 (TSCH., S.). Leicht löslich in Wasser und Chloroform, unlöslich in Äther (B.). $[\alpha]_D^{24,3}$: —20,957° (B.); $[\alpha]_D^{25}$: —29,70° (TSCH., S.).

$C_3H_{10}N_2 + 2\,HCl$. F: 240°. $[\alpha]_D^{25}$: —4,04° (in Wasser; p = 19,92) (TSCH., S., *B.* **40**, 3463). — Di-d-tartrat. F: 141° (B.), 143° (TSCH., S.). — Pikrat s. Syst. No. 523.

$[Co\,pn_3]I_3 + 2\,H_2O$ (pn = $CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot NH_2$). Braungelbe Nädelchen (aus heißem Wasser). Eine bei 25° gesättigte wäßr. Lösung enthält 11,36% Salz. Für die entwässerte Verbindung ist $[\alpha]_D^{25}$: +23,63° (in Wasser; p = 3,38) (TSCH., S., *B.* **42**, 56). — $[Ni\,pn_3]Cl_2 + 2\,H_2O$. $[\alpha]_D^{25}$: +14,13° (in Wasser; p = 11,04) (TSCH., S., *B.* **40**, 3464). — $[Pd\,pn_2]Cl_2$. $[\alpha]_D^{25}$: +79,25° (in Wasser; p = 17,68) (TSCH., S., *B.* **40**, 3464). Elektrische Leitfähigkeit: TSCH., S. — $[Pt\,pn_2]Cl_2$. Löslichkeit in Alkohol verschiedener Verdünnung: TSCH., S., *B.* **42**, 58. $[\alpha]_D^{25}$: +46,37° (in Wasser; p = 16,61) (TSCH., S., *B.* **40**, 3464). Elektrische Leitfähigkeit: TSCH., S., *B.* **40**, 3464). — $[Pt\,pnCl_2]$. Vgl. darüber TSCH., S., *B.* **40**, 3463. — $[Pt\,pn(NH_3)_2]Cl_2$. $[\alpha]_D^{25}$: +25,17° (in Wasser; p = 17,47) (TSCH., S., *B.* **40**, 3464). Elektrische Leitfähigkeit: TSCH., S. — $[Pt\,en\,pn]Cl_2$ (en = Äthylendiamin). $[\alpha]_D^{25}$: +24,07 (in Wasser; p = 19,08) (TSCH., S., *B.* **40**, 3464).

c) ***Inaktives Propylendiamin, dl-Propylendiamin*** $C_3H_{10}N_2 = CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Aus Propylenbromid und überschüssigem alkoh. Ammoniak bei 100° (A. W. HOFMANN, *B.* **6**, 308). Bei der Reduktion von Propylennitrosit $C_3H_6O_3N_2$ (Bd. I, S. 198) durch Zinn und Salzsäure (N. DEMJANOW, Ж. **33**, 277; *C.* **1901** II, 333). — Wasserfreies Propylendiamin, durch Entwässern des Hydrats (s. u.) gewonnen, siedet bei 119—120° (A. W. H.). D^{15}: 0,878 (A. W. H.). Zieht begierig Wasser an, dabei das Hydrat $2C_3H_{10}N_2 + H_2O$ bildend, welchem nur durch Natrium alles Wasser entzogen werden kann (A. W. H.).

Salzsaures Propylendiamin $C_3H_{10}N_2 + 2HCl$. Lange Nadeln (A. W. H., *B.* **6**, 311). F: 220° (STRACHE, *B.* **21**, 2359). In Wasser außerordentlich löslich; auch in Alkohol löslich (A. W. H.).

Verbindungen des dl-Propylendiamins (bezw. seiner Salze) mit Metallsalzen.

Vorbemerkung. Anordnung analog den entsprechenden Verbindungen des Äthylendiamins (vgl. Vorbemerkung auf S. 232).

In den folgenden Formeln ist für $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ die Abkürzung „pn" gebraucht.

● Tripropylendiaminchromisalze $[Cr\,pn_3]Ac_3$. $[Cr\,pn_3]I_3 + H_2O$. *B.* Aus Trichlorotripyridinchrom $[CrPy_3Cl_3]$ (Syst. No. 3051) und Propylendiaminhydrat; man setzt das entstandene Chlorid mit KI um (PFEIFFER, *Z. a. Ch.* **24**, 298; P., HAIMANN, *B.* **36**, 1064). Aus dem Rhodanid (s. u.) in wäßr. Lösung und KI (P., H.). Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther usw. (P., H.). — $[Cr\,pn_3](SCN)_3$. *B.* Aus $[Cr(SCN)_6]K_3$ und Propylendiaminhydrat (P., H., *B.* **36**, 1063). Gelbe glänzende Nädelchen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Pyridin. — $[Cr\,pn_3][Cr(CN)_6]$. Gelber krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser (P., H.). — $[Cr\,pn_3][Cr(SCN)_6]$. Schokoladefarbener Niederschlag. Unlöslich in Wasser (P., H.). — $[Cr\,pn_3][Co(CN)_6] + aq$. Gelber krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser (P., H.). Der Wassergehalt wechselt (P., GASSMANN, *A.* **346**, 76). — $[Cr\,pn_3][Co(C_2O_4)_3] + aq$. Grasgrüner krystallinischer Niederschlag. In Wasser unlöslich (P., G.). ● ● — ● Diäthylendiaminpropylendiaminchromisalze $[Cr\,en_2\,pn]Ac_3$. $[Cr\,en_2\,pn]Br_3 + 3H_2O$. *B.* Aus dem entsprechenden Jodid oder Rhodanid (s. u.) durch KBr in wäßr., durch Bromwasserstoffsäure angesäuerter Lösung (PFEIFFER, *Z. a. Ch.* **58**, 308). Gelbe Nädelchen. Unlöslich in Alkohol, Äther, leicht löslich in Wasser. — $[Cr\,en_2\,pn]I_3 + 2H_2O$. Gelbe Nädelchen (P., *Z. a. Ch.* **58**, 309). — $[Cr\,en_2\,pn](SCN)_3 + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Man erwärmt cis- oder trans-Dichlorodiäthylendiaminchromichlorid $[Cr\,en_2Cl_2]Cl$ (S. 235) mit Propylendiaminhydrat auf dem Wasserbad, löst die gelbgewordene Masse in Wasser und setzt eine konz. wäßr. Rhodanammoniumlösung zu (P., *Z. a. Ch.* **56**, 269; **58**, 310, 311). Gelbe Nädelchen. Leicht löslich in Wasser. — $[Cr\,en_2\,pn][Cr(CN)_6 + 3H_2O$. Gelbe Kryställchen. In Wasser sehr wenig löslich (P., *Z. a. Ch.* **58**, 314). — $[Cr\,en_2\,pn][Cr(C_2O_4)_3] + 4\frac{1}{2}H_2O$. Grausilberne Blättchen (P., *Z. a. Ch.* **58**, 312). — $[Cr\,en_2\,pn][Co(CN)_6] + 3H_2O$. Gelbe Krystalle. In Wasser sehr wenig löslich (P., *Z. a. Ch.* **58**, 315). — $[Cr\,en_2\,pn][Co(C_2O_4)_3 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Grüne Nadeln (P., *Z. a. Ch.* **58**, 313). ● ●

● Tripropylendiaminkobaltisalze $[Co\,pn_3]Ac_3$. $[Co\,pn_3]Cl_3 + H_2O$. *B.* Beim Erwärmen von Chloropentamminkobaltichlorid $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ mit Propylendiaminhydrat auf dem Wasserbade (PFEIFFER, GASSMANN, *A.* **346**, 62). Gelbes Pulver. Leicht löslich in Wasser. — $[Co\,pn_3]Br_3 + H_2O$. Gelbe Nadeln. 2 ccm einer bei 16° gesättigten wäßr. Lösung enthalten 0,1780 g wasserfreies Salz (P., G.). — $[Co\,pn_3]I_3 + H_2O$. Goldglänzende gelbe Nadeln. 2 ccm einer bei 16° gesättigten wäßr. Lösung enthalten 0,0868 g wasserfreies Salz (P., G.). Die bei 25° gesättigte wäßr. Lösung enthält 5,98% Salz (TSCHUGAJEW, SOKOLOW, *B.* **42**, 56). — $[Co\,pn_3](NO_3)_3$. Nadelförmige gelbe Krystalle. Leicht löslich in Wasser (P., G.). — $[Co\,pn_3](SCN)_3$. Hellgelbe Krystalle. 2 ccm einer bei 16° gesättigten wäßr. Lösung enthalten 0,016 g Salz (P., G.). — $[Co\,pn_3][Cr(CN)_6] + 3H_2O$. Goldgelbe Blättchen. In Wasser unlöslich (P., G.). — $[Co\,pn_3][Cr(C_2O_4)_3] + aq$. Braune Krystalle (P., G.). — $[Co\,pn_3][Fe(CN)_6] + 3H_2O$. Goldgelbe glänzende Nädelchen. In Wasser unlöslich (P., G.). — $[Co\,pn_3][Co(CN)_6] + 2H_2O$. Gelbe glänzende Nadeln. Unlöslich in Wasser (P., G.). ● ● — ● Dichlorodipropylendiaminkobaltisalze $[Co\,pn_2Cl_2]Ac$.

a) cis-Reihe, 1.2-Salze, „Propylendiamindichlorovioleokobaltsalze"
$\left[\begin{smallmatrix}pn & & Cl\\ & Co & \\ pn & & Cl\end{smallmatrix}\right]Ac$. $[Co\,pn_2Cl_2]Cl$. *B.* Durch mehrmaliges Abdampfen des trans-Dichlorodipropylendiaminkobaltichlorids mit Wasser auf dem Wasserbade und Trocknen des Rückstandes bei 105° (WERNER, FRÖHLICH, *B.* **40**, 2233). Violettes krystallinisches Pulver. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Wird durch Salzsäure in trans-Dichlorodipropylendiaminkobaltichlorid verwandelt. — $[Co\,pn_2Cl_2]_2S_2O_6$. Violette Krystalle (W., F.). —

b) trans-Reihe, 1.6-Salze, „Propylendiamindichloropraseokobaltsalze"
$\left[\begin{smallmatrix}pn & & Cl\\ & Co & \\ Cl & & pn\end{smallmatrix}\right]Ac$. $[Co\,pn_2Cl_2]Cl$. *B.* Man löst 150 g $CoCl_2 + 6H_2O$ in 2 Liter Wasser, gibt zu der filtrierten Lösung eine Lösung von 50 g Propylendiaminhydrat in $\frac{1}{2}$ Liter Wasser, oxydiert die Lösung mittels eines 8 Stunden lang hindurchgesaugten Luftstroms, versetzt die entstandene granatrote Lösung mit 1 Liter konz. Salzsäure und konzentriert die Lösung auf

$^1/_4$ ihres Vol.; man löst das nach 24 Stunden abgeschiedene saure Chlorid in $95\,^0/_0$igem Alkohol und fällt mit Äther (WERNER, DAWE, *B.* **40**, 790; W., FRÖHLICH, *B.* **40**, 2228). Hellgrüne Blättchen. 1 g löst sich in 2,7 ccm kaltem Wasser, schwer löslich in Alkohol (W., F.). Geht beim Abdampfen mit Wasser in cis-[Co pn_2Cl_2]Cl über (W., F.). — [Co pn_2Cl_2]Cl + HCl + 2 H_2O. Dunkelgrüne Tafeln. Wird beim Liegen an der Luft matt. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Verliert bei 105° HCl und Wasser und geht dabei zum großen Teil in cis-[Co pn_2Cl_2]Cl über. Wird durch Behandlung mit $95\,^0/_0$igem Alkohol und Fällen der Lösung mit Äther in neutrales trans-Chlorid übergeführt (W., F.; vgl. W., D.). — [Co pn_2Cl_2]Cl + $AuCl_3$. Nadelförmige grasgrüne Krystalle (W., F.). — 3 [Co pn_2Cl_2]Cl + 2 $HgCl_2$. Dunkelgrüne Krystalle (W., F.). — 2 [Co pn_2Cl_2]Cl + $PtCl_2$. Mattgrünes kleinkrystallinisches Pulver (W., F.). — 2 [Co pn_2Cl_2]Cl + $PtCl_4$. Dunkelgrüne Prismen (W., F.). — [Co pn_2Cl_2]Br + H_2O. Mattgrünes Krystallpulver. Verliert das Wasser bei 105°. Sehr leicht löslich in Wasser (W., F.). — [Co pn_2Cl_2]I. Gelbgrünes Pulver. Sehr zersetzlich (W., F.). — [Co pn_2Cl_2]SO_4H + 2 H_2O. Grüne Nädelchen. Verliert das Wasser bei 105°. Leicht löslich in Wasser (W., F.). — 2 [Co pn_2Cl_2]SO_4Ag + $AgNO_3$. Malachitgrüne Schuppen. Ziemlich leicht löslich in Wasser (W., F.). — [Co pn_2Cl_2]$_2S_2O_6$. Grüne Nädelchen (W., F.). — [Co pn_2Cl_2]MnO_4. Dunkelroter krystallinischer Niederschlag. Verpufft beim Erhitzen (W., F.). — [Co pn_2Cl_2]NO_3 + H_2O. Mattgrüner krystallinischer Niederschlag. Verliert beim Trocknen das Krystallwasser (W., F.). — [Co pn_2Cl_2]SCN. Matter, hellgrüner Niederschlag, der sich bei längerem Liegen verändert (W., F.) — [Co pn_2Cl_2]$_3$[Fe(CN)$_6$]. Sattgrünes Pulver (W., F.). ● ● — ● Diisorhodanodipropylendiaminkobaltisalze [Co pn_2(NCS)$_2$]Ac. [Co pn_2(NCS)$_2$]Cl + H_2O. *B.* Durch Eindampfen des Rhodanids [Co pn_2(NCS)$_2$]SCN mit verd. Salzsäure (WERNER, DAWE, *B.* **40**, 792). Rubinrote Prismen. Ziemlich löslich in heißem, fast unlöslich in kaltem Wasser. Wird durch Chlor in wäßr. Lösung zu [Co $pn_2(NH_3)_2$]Cl_3 (s. u.) oxydiert. — [Co pn_2(NCS)$_2$] Cl + $SbCl_3$. Irisierende rotglänzende Nädelchen. Wird beim Liegen an der Luft durch Wasseraufnahme zersetzt (W., D.). — [Co pn_2(NCS)$_2$]Br + $1^1/_2$ H_2O. Dunkelgranatrote Prismen. Verwittert an der Luft (W., D.). — [Co pn_2(NCS)$_2$]I + H_2O. Rotbraune Kryställchen (W., D.). — [Co pn_2(NCS)$_2$]SCN + H_2O. *B.* Aus trans-[Co pn_2Cl_2]Cl in wäßr. Lösung mit KSCN (W., D.). Rubinrote vierkantige Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser mit rubinroter Farbe, schwer löslich in kaltem Wasser. ● ● — ● Diammindipropylendiaminkobaltisalze [Co $pn_2(NH_3)_2$]Ac_3. [Co $pn_2(NH_3)_2$]Cl_3 + H_2O. *B.* Durch Einleiten von Chlor in die wäßr. Lösung eines Diisorhodandipropylendiaminkobaltisalzes [Co pn_2(NCS)$_2$]Ac (WERNER, DAWE, *B.* **40**, 794). Goldgelbe sechsseitige Prismen. In Wasser sehr leicht löslich. — [Co $pn_2(NH_3)_2$]Cl_3 + $AuCl_3$. Hellgoldgelbe Nädelchen. Schwer löslich in Wasser (W., D.). — [Co $pn_2(NH_3)_2$]Cl_3 + 2 $HgCl_2$. Hellgelbe Nadeln oder Prismen. Schwer löslich in Wasser (W., D.). — [Co $pn_2(NH_3)_2$]Cl_3 + 2 $SnCl_2$. Gelbrote Krystalle. Wird beim Erhitzen auf 110° blattgrün (W., D.). — [Co $pn_2(NH_3)_2$]Cl_3 + $CoCl_2$ + 2 H_2O. Hellgrüne Blättchen oder Schuppen, manchmal prismatische Nadeln (W., D.). — [Co $pn_2(NH_3)_2$]Br_3 + H_2O. Goldgelbe Nadeln (W., D.). — [Co $pn_2(NH_3)_2$]I_3 + H_2O. In zwei Formen erhalten: 1. Dunkelorangerote derbe Krystalle. In Wasser weniger löslich als die zweite Form. 2. Nadeln von mehr gelber Farbe (W., D.). — [Co $pn_2(NH_3)_2$]$_2$ (S_2O_6)$_3$. Orangefarbene Blätter (W., D.). — [Co $pn_2(NH_3)_2$]$_2$(Cr_2O_7)$_3$ + 2 H_2O. Rötlichgelbe Nädelchen (W., D.). — [Co $pn_2(NH_3)_2$] (NO_3)$_3$. Strohgelbe Blättchen (W., D.). ● ● — [Co pn_3] [Co(CN)$_6$] + 2 H_2O s. S. 258. — ● Diäthylendiaminpropylendiaminkobaltisalze [Co en_2pn]Ac_3. [Co en_2pn]Br_3 + 3 H_2O. *B.* Man erwärmt cis- oder trans-Dichlorodiäthylendiaminkobaltichlorid [Co en_2Cl_2]Cl (S. 240, 241) mit Propylendiaminhydrat bis zur Gelbfärbung, löst das gebildete Produkt in wenig Wasser und fällt mit konz. Bromwasserstoffsäure (PFEIFFER, *Z. a. Ch.* **58**, 301). Braunstichig-gelbe, goldglänzende, prismatische Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Die gesättigte wäßr. Lösung enthält bei 16° 15,55 $^0/_0$ wasserfreies Salz. — [Co en_2pn]I_3 + $3^1/_2$ H_2O. Braunstichig-goldgelbe Nadeln. Die gesättigte wäßr. Lösung enthält bei 16° 4 $^0/_0$ wasserfreies Salz (P.). — [Co en_2pn] (SCN)$_3$. Gelbe Kryställchen. Die gesättigte wäßr. Lösung enthält bei 16° 1,19 $^0/_0$ Salz (P.). — [Co en_2pn] [Cr(CN)$_6$] + 4 H_2O. Gelbe prismatische Nadeln. Unlöslich in Wasser (P.). — [Co en_2pn] [Cr(C_2O_4)$_3$] + $4^1/_2$ H_2O. Silbergraue Krystalle. Unlöslich in Wasser (P.). — [Co en_2pn] [Co(CN)$_6$] + 3 H_2O. Gelbe goldglänzende Krystalle. Fast unlöslich in Wasser (P.). — [Co en_2pn] [Co(C_2O_4)$_3$] + 5 H_2O. Grüne Kryställchen (P.). ● ● — 2 [Co pn_2Cl_2]SO_4Ag + $AgNO_3$ s. o. — [Co pn_2Cl_2]Cl + $AuCl_3$ s. o. — [Co $pn_2(NH_3)_2$]Cl_3 + $AuCl_3$ s. o. — 3 [Co pn_2Cl_2]Cl + 2 $HgCl_2$ s. o. — [Co $pn_2(NH_3)_2$]Cl_3 + 2 $HgCl_2$ s. o. — [Co $pn_2(NH_3)_2$]Cl_3 + 2 $SnCl_2$ s. o. — [Co pn_3] [Cr(CN)$_6$] + 3 H_2O s. S. 258. — [Co pn_3] [Cr(C_2O_4)$_3$] + aq s. S. 258. — [Cr pn_3] [Co(CN)$_6$] + aq s. S. 258. — [Cr pn_3] [Co(C_2O_4)$_3$] + aq s. S. 258. — [Co en_2pn] [Cr(CN)$_6$] + 4 H_2O s. o. — [Co en_2pn] [Cr(C_2O_4)$_3$] + $4^1/_2$ H_2O s. o. — [Cr en_2pn] [Co(CN)$_6$] + 3 H_2O s. S. 258. — [Cr en_2pn][Co(C_2O_4)$_3$] + $4^1/_2$ H_2O s. S. 258. — [Co pn_3] [Fe(CN)$_6$] + 3 H_2O s. S. 258. — [Co pn_2Cl_2]$_3$[Fe(CN)$_6$] s. o. — [Co $pn_2(NH_3)_2$]Cl_3 + $CoCl_2$ + 2 H_2O s. o.

● $[Ni\,pn_3]Cl_2 + 2\,H_2O$. *B.* Aus dem entsprechenden Sulfat (s. u.) durch $BaCl_2$ (WERNER, *Z. a. Ch.* **21**, 216). Rotviolette Krystalle. Weniger löslich in Wasser als das Sulfat. — $[Ni\,pn_3]Br_2 + 2\,H_2O$. Hellrotviolette Nadeln (W.). — $[Ni\,pn_3]I_2 + 2\,H_2O$. Rotviolette Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser (W.). — $[Ni\,pn_3]SO_4$. *B.* Pulverisiertes Nickelsulfat $NiSO_4 + 7\,H_2O$, wird mit der berechneten Menge Propylendiamin auf freiem Feuer erhitzt, bis sich die Masse in ein dunkelviolettes Salz verwandelt hat (W.). Pfirsichblütenfarbenes mikrokrystallinisches Pulver. Sehr leicht löslich in warmem Wasser. — $[Ni\,pn_3](CN)_2$. Rosagefärbte Nadeln. Schwer löslich in heißem Wasser (W.). — $[Ni\,pn_3](SCN)_2$. Rotviolette Krystallnadeln (W.). ● ● — $Ni\,Br_2 + 2\,pn + 2\,H_2O = [Ni\,pn_2(OH_2)_2]Br_2$ (vgl. W., *Z. a. Ch.* **21**, 208). Rötlichblaue Krystalle, welche beim Trocknen grün werden. In Wasser dunkelblau löslich (W., *Z. a. Ch.* **21**, 232). — $Ni(SCN)_2 + 2\,pn$. Violettrote Krystalle. Leicht löslich in heißem Wasser mit dunkelblauer Farbe; sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther (W.). — $Ni(SCN)_2 + pn + H_2O$. Grünblaue Krystalle. Leicht löslich in Wasser (W.).

● $[RuCl_6]pnH_2$. Grünschwarze Nadeln (GUTBIER, ZWICKER, *B.* **40**, 694). — $[RuBr_6]pnH_2$. Bläulichschwarze Nadeln (G., Z.). ● ●

● $[Pd\,pn_2]Cl_2 + PdCl_2$. Hellrote Nadeln (GUTBIER, WOERNLE, *B.* **39**, 2716). — $[Pd\,pn_2]Br_2 + PdBr_2$. Hellrote Nadeln (G., WOE.). ● ● — ● $[Pd\,pnCl_2]$. Hellgelbe Nadeln (G., WOE., *B.* **39**, 2718). — $[Pd\,pnBr_2]$. Dunkelgelbe Nadeln (G., WOE.). — $[Pd\,pnI_2]$. Bräunlich (grünlich) gelbe Nadeln (G., WOE.). ● ● — ● $[Pd\,Cl_4]pnH_2$. Hellbraune Blättchen (G., WOE., *B.* **39**, 2719). — $[Pd\,Br_4]pnH_2$. Rotbraune bronzeglänzende Blättchen (G., WOE.). ● ●

● $[PdCl_6]pnH_2$. Rote Blättchen (GUTBIER, WOERNLE, *B.* **39**, 2720). — $[PdBr_6]pnH_2$. Dunkelgrünschwarze Nadeln (G., WOE.). ● ●

● $[Ir\,Cl_6]pnH_2$. Braunrote, fast schwarze Platten (aus 10%iger Salzsäure). Rhombisch (LENK, *Ph. Ch.* **69**, 306). Löslich in Wasser, sehr wenig löslich in siedendem absol. Alkohol (GUTBIER, LINDNER, *Ph. Ch.* **69**, 312; G., RIESS, *B.* **42**, 4773). — $[Ir\,Br_6]pnH_2$. Dunkelblaue Prismen (aus verd. Bromwasserstoffsäure in Gegenwart von Bromdämpfen). Empfindlich gegen Belichtung. Löslich in Wasser und verd. Bromwasserstoffsäure (G., R.). ● ●

● $[Pt\,pn_2]Cl_2 + aq$. *B.* Durch Kochen einer Lösung von $[PtCl_4]K_2$ mit 2 Mol.-Gew. Propylendiamin (WERNER, *Z. a. Ch.* **21**, 234). Weiße Blättchen. Löslichkeit in Alkohol verschiedener Verdünnung: TSCHUGAJEW, SOKOLOW, *B.* **42**, 58. — $[Pt\,pn_2]Br_2 + 2\,H_2O$ (?). Weiße Blättchen. Leicht löslich in kaltem Wasser. Färbt sich beim Aufbewahren indigoblau (W.). — $[Pt\,pn_2]I_2$. Undeutliche Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser (W.). ● ● — $[Pt\,pnCl_2]$. *B.* Bei Zusatz von Propylendiamin zu einer Lösung von $[PtCl_4]K_2$ (W., *Z. a. Ch.* **21**, 240). Hellgelbe Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — ● $[Pt\,pn(NH_3)_2]Cl_2$. *B.* Durch Einw. von Ammoniak auf $[Pt\,pnCl_2]$ (W.). Sehr leicht löslich. — $[Pt\,pn(NH_3)_2]Cl_2 + PtCl_2$. Lilafarben, mikrokrystallinisch. Fast unlöslich (W.). ● ● — $2\,[Co\,pn_2Cl_2]Cl + PtCl_2$ s. S. 259.

● $[Pt\,pn_2Cl_2]Cl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in die Lösung von $[Pt\,pn_2]Cl_2$ (WERNER, *Z. a. Ch.* **21**, 236). Prismatische Krystalle. — $[Pt\,pn_2Br_2]Cl_2$. Gelbe Krystalle. Leicht löslich in warmem Wasser (W.). ● ● — $[Pt\,pnCl_4]$. *B.* Durch Einw. von Chlor auf $[Pt\,pnCl_2]$ (W.). Citronengelbe Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — $[Pt\,pn(NH_3)_2Br_2]Cl_2$. *B.* Durch Einw. von Brom auf eine konz. Lösung von $[Pt\,pn(NH_3)_2]Cl_2$ (W.). Gelbe Krystalle. — ● $[PtCl_6]\,pnH_2$. Kleine vierseitige Tafeln (A. W. HOFMANN, *B.* **6**, 311). — $[PtBr_6]pnH_2$. Dunkelrote rektanguläre Prismen. Ist bei 270° noch nicht geschmolzen (GUTBIER, BAURIEDEL, *B.* **42**, 4248). ● ● — $2\,[Co\,pn_2Cl_2]Cl + PtCl_4$ s. S. 259.

Nebenprodukt bei der Bildung von Propylendiamin aus Propylenbromid und alkoh. Ammoniak: Verbindung $C_6H_{16}ON_2$. Zähflüssiges Öl. Kp: 203—207°. Äußerst hygroskopisch. In jedem Verhältnis mischbar mit Alkohol und Benzol. Wird durch BaO nicht zersetzt. (STRACHE, *B.* **21**, 2359).

Funktionelle Derivate des dl-Propylendiamins.

β-Amino-α-dimethylamino-propan-chlormethylat, Trimethyl-[β-amino-propyl]-ammoniumchlorid $C_6H_{17}N_2Cl = H_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3Cl$. *B.* Wurde einmal (unter nicht näher festgestellten Versuchsbedingungen) bei der Reduktion von Trimethyl-[β-oximino-propyl]-ammoniumchlorid durch Natriumamalgam in alkoh., durch Zusatz von Eisessig stets sauer gehaltener Lösung erhalten (E. SCHMIDT, FURNÉE, *Ar.* **236**, 347). — $C_6H_{17}N_2Cl + AuCl_3$. Blaßgelb. F: 156°. Zersetzt sich beim Umkrystallisieren. — Chloroplatinat. F: 210°. Leicht löslich in Wasser.

α.β-Bis-[acetamino]-propan, N.N′-Diacetyl-propylendiamin $C_7H_{14}O_2N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Propylendiamin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (STRACHE, *B.* **21**, 2359). Bei der Destillation von salzsaurem Propylendiamin mit 2 Mol.-Gew. Natriumacetat, neben Äthenylpropylendiamin (Syst. No. 3461) (BAUMANN, *B.* **28**, 1177; vgl. A. W. HOFMANN, *B.* **21**, 2337). — Glänzende zerfließliche Nadeln (aus Benzol). F: 138—139° (ST.). Kp_{18}: 190° (B.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwerer in Benzol, unlöslich in Äther und Ligroin (ST.).

α.β-Bis-[propionylamino]-propan, N.N′-Dipropionyl-propylendiamin $C_9H_{18}O_2N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. Weiße Nadeln. F: 165°; Kp_{56}: 190° (BAUMANN, *B.* **28**, 1178).

N-[β-Amino-propyl]-oxamidsäure $C_5H_{10}O_3N_2 = H_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2H$ oder **N-[β-Amino-isopropyl]-oxamidsäure** $C_5H_{10}O_3N_2 = HO_2C\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Vermischen der alkoh. Lösungen von Propylendiamin und Dimethyloxalat und längeres Kochen des gebildeten Niederschlages mit viel Wasser (STRACHE, *B.* **21**, 2360). — Amorph. Schwer löslich in Wasser.

N-[β-Amino-propyl]-carbamidsäure $C_4H_{10}O_2N_2 = H_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2H$ oder **N-[β-Amino-isopropyl]-carbamidsäure** $C_4H_{10}O_2N_2 = HO_2C\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Kohlendioxyd auf Propylendiamin im Kohlendioxyd-Äther-Gemisch (PETERS, *B.* **40**, 1478, 1482). — Flocken. Zersetzt sich bei ca. —40°.

Propylen-bis-[β-imino-buttersäure-äthylester] bezw. **Propylen-bis-[β-amino-crotonsäure-äthylester]** $C_{15}H_{26}O_4N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH:C(CH_3)\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot NH\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Propylendiamin und Acetessigester (STRACHE, *B.* **21**, 2362). — Erstarrt nicht bei —15°. Destilliert unter Zers. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol.

2. ***1.3-Diamino-propan, α.γ-Diamino-propan, Trimethylendiamin*** $C_3H_{10}N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Man läßt 1 Tl. Trimethylenbromid mit 8—9 Tln. bei 0° gesättigtem, alkoh. Ammoniak 3—4 Tage lang stehen; man verdampft dann zur Trockne, destilliert den Rückstand mit Natronlauge, neutralisiert das Destillat mit Salzsäure, verdunstet die Lösung, zerlegt das nach einigem Stehen der stark konz. Lösung über H_2SO_4 auskrystallisierende Hydrochlorid durch Übergießen mit wenig konz. Kalilauge und Eintragen von festem Kali, destilliert aus dem Ölbade, versetzt das Destillat mit festem Kali und trocknet die abgeschiedene ölige Schicht zuerst über festem Ätzkali und dann über Bariumoxyd (E. FISCHER, KOCH, *B.* **17**, 1799; vgl. E. F., K., *A.* **232**, 222). Entwässerung von wasserhaltigem Trimethylendiamin durch Destillation über Natrium: MICHAELIS, GRÄNTZ, *B.* **30**, 1013. LELLMANN und WÜRTHNER (*A.* **228**, 227) erhitzten 1 Mol.-Gew. Trimethylenbromid mit 20 Mol.-Gew. alkoh. Ammoniak im Autoklaven 10 Stdn. lang auf 100°. Trimethylendiamin entsteht neben viel NH_3 beim Behandeln von 1.3-Dinitro-propan mit Natriumamalgam und Essigsäure unter Kühlung (KEPPLER, V. MEYER, *B.* **25**, 2638). Beim Erhitzen von Trimethylen-diphthalimid (Syst. No. 3218) (erhalten aus Trimethylenbromid und Phthalimidkalium) mit rauchender Salzsäure auf 180—200° (GABRIEL, WEINER, *B.* **21**, 2670). Durch Erhitzen von Glutarsäurediazid (Bd. II, S. 635) mit Alkohol und Spaltung des gebildeten Trimethylendiurethans mit konz. Salzsäure in geschlossenem Rohr bei 100—110° (CURTIUS, CLEMM, *J. pr.* [2] **62**, 197, 198). — Flüssig. Greift (wasserfrei) Gummi und Kork an (E. F., K., *B.* **17**, 1800). Kp_{738}: 135—136° (E. F., K., *B.* **17**, 1800). Bildet an feuchter Luft Nebel; gibt mit wenig Wasser unter starker Erwärmung ein öliges Gemisch (wahrscheinlich Hydratbildung); mischt sich mit Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (E. F., K., *B.* **17**, 1800). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3{,}5\times 10^{-4}$ (BREDIG, *Ph. Ch.* **13**, 309). Zieht unter Festwerden Kohlendioxyd aus der Luft an (E. F., K., *B.* **17**, 1800). — Salzsaures Trimethylendiamin liefert bei der Destillation Trimethylenimin, $CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}>NH$ (Syst. No. 3036) und β-Picolin $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH\cdot CH:C\cdot CH_3}{CH—N:CH}$ (Syst. No. 3052) (LADENBURG, SIEBER, *B.* **23**, 2727; vgl. STÖHR, *J. pr.* [2] **42**, 410). Trimethylendiamin gibt mit Thionylchlorid in Äther N.N′-Dithionyl-trimethylendiamin (MICHAELIS, GRÄNTZ, *B.* **30**, 1013). Verhalten gegen SO_2: MI., GR. Beim Erhitzen einer wäßr. Lösung des Nitrits im Paraffinbade entstehen unter Gasentwicklung Trimethylenglykol und Allylalkohol (DEMJANOW, Ж. **25**, 677; *B.* **27** Ref., 198). Trimethylendiamin liefert beim Erhitzen mit wäßr. Formaldehyd auf ca. 60° neben Polyoxymethylen (Bd. I, S. 566) sauerstoffhaltige, basische Öle von nicht ermittelter Zusammensetzung (BISCHOFF, REINFELD, *B.* **36**, 35). Das Hydrochlorid gibt beim Erhitzen mit Natriumacetat Äthenyltrimethylendiamin (Syst. No. 3461) und N.N′-Diacetyl-trimethylendiamin (HAGA, MAJIMA, *B.* **36**, 334). Beim Erhitzen von

Trimethylendiamin mit Kohlensäurediäthylester auf 180° entsteht Trimethylenharnstoff $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2}{NH\cdot CO\cdot NH}$ (Syst. No. 3557) (E. F., K., *A.* **232**, 224).

$C_3H_{10}N_2 + 2HCl$ (bei 100°). Große Säulen. F: 243° (HAGA, MAJIMA, *B.* **36**, 334). Leicht löslich in Wasser, schwer in heißem Alkohol, unlöslich in Äther (E. FISCHER, KOCH, *B.* **17**, 1801). — $C_3H_{10}N_2 + 2HBr$ (E. F., K.). — $C_3H_{10}N_2 + 2HSCN$. Pulver. F: 102°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Bleibt bei 120° unverändert; spaltet sich bei 140° teilweise in Trimethylenthioharnstoff (Syst. No. 3557) und Ammoniumrhodanid (LELLMANN, WÜRTHNER, *A.* **228**, 230). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

$[Ni\,tn_3]Cl_2 + PtCl_2$ (tn = $H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$) (TSCHUGAJEW, *J. pr.* [2] **76**, 89). — $[Ni\,tn_2]SO_4$. Bläulichviolett. Leicht löslich (TSCH., *J. pr.* [2] **76**, 89). — $[Ni\,tn_2](SCN)_2$. Lilafarbene Nadeln oder Prismen (aus heißem Wasser). Schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Äther (TSCH., *B.* **39**, 3197). Elektrische Leitfähigkeit: TSCH. — $[Pt\,pn\,tn]Cl_2$ (pn = l-Propylendiamin). $[\alpha]_D^{20}$: +23,60° (in Wasser; p = 13,09) (TSCH., SOKOLOW, *B.* **40**, 3464). Elektrische Leitfähigkeit: TSCH., S. — $[PtCl_6]tnH_2$. Hellrote glänzende Prismen (aus Wasser) (E. FISCHER, KOCH, *B.* **17**, 1801).

Nebenprodukt bei der Bildung von Trimethylendiamin aus Trimethylenbromid und Ammoniak: Verbindung $(C_{12}H_{30}ON_4)_x$. Gelbliche oder bräunliche Nädelchen (aus Benzol). Zerfließlich. Bildet bei 25° ein dickes Öl. Siedet weit über 350°. Leicht löslich (STRACHE, *B.* **21**, 2364).

α.γ-Bis-[dimethylamino]-propan, N.N.N'.N'-Tetramethyl-trimethylendiamin $C_7H_{18}N_2 = CH_2[CH_2\cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch mehrstdg. Erhitzen von Trimethylenbromid mit alkoh. Dimethylaminlösung auf 150° (KNORR, ROTH, *B.* **39**, 1428). Neben Diisopropenyläther (?) (Bd. I, S. 435), Dimethylamin und Dimethylallylamin beim Destillieren der Verbindung $(CH_3)_2ClN{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2}{>}N(CH_3)_2Cl$ (Syst. No. 3460) mit der doppelten Menge konz. wäßr. Kalilauge (1 : 1) (K., R.). — Öl. Kp_{755}: 145—146°. Mischbar mit Wasser, Alkohol und Äther. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — $C_7H_{18}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Säulen (aus 50%igem Alkohol). Zersetzt sich bei 246—247°.

N.N.N.N'.N'.N'-Hexamethyl-trimethylen-bis-ammoniumhydroxyd, Trimethylen-bis-[trimethylammoniumhydroxyd], N.N.N'.N'-Tetramethyl-trimethylendiamin-bis-hydroxymethylat $C_9H_{26}O_2N_2 = CH_2[CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH]_2$. *B.* Das Bromid entsteht aus Trimethylenbromid und wäßr. Trimethylamin bei 100° (ROTH, *B.* **14**, 1351; PARTHEIL, *A.* **268**, 179; LUCIUS, *Ar.* **245**, 249). — Salze. $C_9H_{24}N_2Br_2 + H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol (R.). — $C_9H_{24}N_2Br_2 + 4Br$. *B.* Beim Versetzen einer alkoh. Lösung des Bromids mit überschüssiger alkoh. Bromlösung (P.). Zimtbraune Nädelchen. F: 163° (P.). — $C_9H_{24}N_2I_2 + 4I$. Lichtbraunes Pulver. F: 205° (STRÖMHOLM, *J. pr.* [2] **67**, 352). — $C_9H_{24}N_2I_2 + 8I$. Grüne Blättchen. F: ca. 150° (STR., *J. pr.* [2] **67**, 352). — $C_9H_{24}N_2I_2 + 16I$. Dunkelgrüne Masse. F: ca. 100° (STR., *J. pr.* [2] **67**, 352). — $C_9H_{24}N_2Cl_2 + 2AuCl_3$. Goldgelbe Nädelchen. F: 245°. Wenig löslich in kaltem Wasser (P.). — $C_9H_{24}N_2Cl_2 + 2HgCl_2$ (STR., *J. pr.* [2] **66**, 520). — $C_9H_{24}N_2Cl_2 + PtCl_4$. Orangerote Blättchen. F: 274—275° (Zers.) (L.). Schwer löslich in kaltem Wasser (R.).

α.γ-Bis-[diäthylamino]-propan, N.N.N'.N'-Tetraäthyl-trimethylendiamin $C_{11}H_{26}N_2 = CH_2[CH_2\cdot N(C_2H_5)_2]_2$. *B.* Beim Kochen von Trimethylenbromid und Diäthylamin in Toluol (FLÜRSCHEIM, *J. pr.* [2] **68**, 355). — Öl. Kp: 205—209°. — $C_{11}H_{26}N_2 + 2HCl + 2HgCl_2$. Prismen (aus Wasser). F: 124—125°.

N.N.N.N'.N'.N'-Hexaäthyl-trimethylen-bis-ammoniumhydroxyd, Trimethylen-bis-[triäthylammoniumhydroxyd], N.N.N'.N'-Tetraäthyl-trimethylendiamin-bis-hydroxyäthylat $C_{15}H_{38}O_2N_2 = CH_2[CH_2\cdot N(C_2H_5)_3\cdot OH]_2$. *B.* Das Bromid entsteht beim 6-stdg. Erwärmen von Triäthylamin und Trimethylenbromid in Alkohol auf 80—90° (LUCIUS, *Ar.* **245**, 253). — Salze. $C_{15}H_{36}N_2Br_2$. Farblose Prismen (aus absol. Alkohol). F: 245°. — $C_{15}H_{36}N_2Cl_2 + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln (aus Wasser). F: 220° (Zers.). Leicht löslich in Wasser.

α.γ-Bis-[acetamino]-propan, N.N'-Diacetyl-trimethylendiamin $C_7H_{14}O_2N_2 = CH_2(CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Trimethylendiamin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (STRACHE, *B.* **21**, 2365; HAGA, MAJIMA, *B.* **36**, 337). Durch Erhitzen von salzsaurem Trimethylendiamin mit Natriumacetat, neben Äthenyltrimethylendiamin

(Syst. No. 3461) (Ha., M.). — Prismen (aus Alkohol). F: 101° (Ha., M.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform (St.; Ha., M.), schwerer in heißem Benzol, unlöslich in Äther und Ligroin (St.). Schwach basisch (Ha., M.). — Beim Erhitzen im Chlorwasserstoffstrom entsteht Äthenyltrimethylendiamin (A. W. Hofmann, *B.* **21**, 2336). — Oxalat $C_7H_{14}O_2N_2 + C_2H_2O_4$. Nadeln. F: 126° (Ha., M.).

α.γ-**Bis-[carbomethoxy-amino]-propan, N.N′-Dicarbomethoxy-trimethylendiamin, Trimethylen-diurethylan** $C_7H_{14}O_4N_2 = CH_2(CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Vermischen von 1 Mol.-Gew. Trimethylendiamin mit 2 Mol.-Gew. Kohlensäuredimethylester (Franchimont, Klobbie, *R.* 7, 347). — Lange Tafeln (aus Äther). F: 74—75°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer in Äther, unlöslich in Ligroin und Benzol.

α.γ-**Bis-[carbäthoxy-amino]-propan, N.N′-Dicarbäthoxy-trimethylendiamin, Trimethylen-diurethan** $C_9H_{18}O_4N_2 = CH_2(CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Chlorameisensäureäthylester und Trimethylendiamin in Alkohol-Äther (E. Fischer, Koch, *A.* **232**, 225). Aus Glutarsäurediazid (Bd. II, S. 635) beim Erwärmen mit Alkohol (Curtius, Clemm, *J. pr.* [2] **62**, 197). — Prismen (aus Äther). F: 42°; Kp_{30}: 210° (E. F., K.); Kp: 290—300° (starke Zers.) (Cu., Cl.). Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol, Äther und Chloroform (E. F., K.). — Zerfällt bei der Destillation an der Luft z. T. in Trimethylenharnstoff $CH_2 <\begin{smallmatrix} CH_2 \cdot NH \\ CH_2 \cdot NH \end{smallmatrix}> CO$ (Syst. No. 3557) und Kohlensäurediäthylester (E. F., K.).

α.γ-**Diureido-propan, N.N′-Dicarbaminyl-trimethylendiamin, Trimethylen-diharnstoff** $C_5H_{12}O_2N_4 = CH_2(CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2)_2$. *B.* Aus salzsaurem Trimethylendiamin und Silbercyanat (E. Fischer, Koch, *A.* **232**, 226). — Nadeln. F: 182°. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Äther.

α.γ-**Bis-[thionylamino]-propan, N.N′-Dithionyl-trimethylendiamin** $C_3H_6O_2N_2S_2 = CH_2(CH_2 \cdot N{:}SO)_2$. *B.* Beim Zusatz von in Äther gelöstem $SOCl_2$ zu in Äther gelöstem, wasserfreiem Trimethylendiamin (Michaelis, Gräntz, *B.* **30**, 1013). — Gelbliche Flüssigkeit von stechendem und zugleich aromatischem Geruch. Kp_{26}: 117°.

α.γ-**Bis-[nitramino]-propan, N.N′-Dinitro-trimethylendiamin** $C_3H_8O_4N_4 = CH_2[CH_2 \cdot NH \cdot NO_2]_2$ s. **Trimethylendinitramin**, Syst. No. 395.

N.N′-Dinitro-N.N′-dicarbomethoxy-trimethylendiamin, N.N′-Dinitro-trimethylen-diurethylan $C_7H_{12}O_8N_4 = CH_2[CH_2 \cdot N(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3]_2$. *B.* Beim Behandeln von 1 Tl. Trimethylen-diurethylan (s. o.) mit 5 Tln. höchst konz. Salpetersäure (Franchimont, Klobbie, *R.* 7, 349). — Lange Nadeln (aus Alkohol). F: 89—90°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, sehr schwer löslich in Äther, sehr leicht in Chloroform. — Liefert mit Ammoniak Trimethylendinitramin und Carbamidsäuremethylester.

2-Chlor-1.3-diamino-propan, *β*-**Chlor-*α.γ*-diamino-propan,** *β*-**Chlor-trimethylendiamin** $C_3H_9N_2Cl = CHCl(CH_2 \cdot NH_2)_2$. *B.* Bei 4-stdg. Erhitzen von 7 g *β*-Chlor-trimethylendiphthalimid (Syst. No. 3218) mit 70 g rauchender Salzsäure auf 180—200° (Gabriel, Michels, *B.* **25**, 3056). — Öl. Außerordentlich löslich in Wasser. — $C_3H_9N_2Cl + 2HCl$. Glänzende Blättchen (aus absol. Alkohol). Schmilzt unter Schäumen bei 216°. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

2-Brom-1.3-diamino-propan, *β*-**Brom-*α.γ*-diamino-propan,** *β*-**Brom-trimethylendiamin** $C_3H_9N_2Br = CHBr(CH_2 \cdot NH_2)_2$. *B.* Das Hydrobromid entsteht bei 4-stdg. Erhitzen von 15 g *β*-Oxy-trimethylen-diphthalimid (Syst. No. 3218) (erhältlich aus *α*-Dichlorhydrin und Phthalimidkalium) mit 45 ccm bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 200° bis 210° (Gabriel, *B.* **22**, 225). — $C_3H_9N_2Br + 2HBr$. Viereckige Täfelchen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zers. bei 210—215°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Pikrat s. Syst. No. 523. — $C_3H_9N_2Br + 2HCl + 2AuCl_3$. Täfelchen. — $2C_3H_9N_2Br + H_4Fe(CN)_6$ (bei 100°). Krystallkörner. — $C_3H_9N_2Br + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Blättchen.

2-Nitro-1.3-bis-[dimethylamino]-propan, *β*-**Nitro-*α.γ*-bis-[dimethylamino]-propan, N.N.N′.N′-Tetramethyl-*β*-nitro-trimethylendiamin** $C_7H_{17}O_2N_3 = O_2N \cdot CH[CH_2 \cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Bei Einw. von Nitromethan auf Dimethylaminomethylalkohol (Henry, *B.* **38**, 2029; Duden, Bock, Reid, *B.* **38**, 2040) in Wasser (D., B., R.). — Weiße Krystalle (aus wenig Alkohol oder Petroläther). F: 56—57° (H.), 58° (D., B., R.). Nur in äther. Lösung längere Zeit unverändert haltbar; färbt sich selbst im Vakuum gelb und zerfließt bald zu einem braunen Teer (D., B., R.). — $C_7H_{17}O_2N_3 + 2HCl$. Sehr leicht löslich in Wasser. Reagiert sauer (D., B., R.).

Natriumsalz der aci-Form $NaC_7H_{16}O_2N_3 = NaO_2N{:}C[CH_2 \cdot N(CH_3)_2]_2$. Krystalle (aus Alkohol-Äther). Unlöslich in Äther (D., B., R.).

4. Diamine $C_4H_{12}N_2$.

1. ***1.2-Diamino-butan, α.β-Diamino-butan*** $C_4H_{12}N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion der grünlichblauen Flüssigkeit, die sich neben Butylennitrosit $(C_4H_8O_3N_2)_2$ (Bd. I, S. 204) bei der Einw. von nitrosen Dämpfen auf α-Butylen in Äther bildet (DEMJANOW, *B.* **40**, 246). — Hydrochlorid. Krystallisiert schwierig nach langem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — Chloroaurat. Gelbe rhomboederähnliche Krystalle (aus Wasser). Löslich in Alkohol und Äther. — $C_4H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote kugelförmige Aggregate. Löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther.

2. ***1.3-Diamino-butan, α.γ-Diamino-butan*** $C_4H_{12}N_2 = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Neben Methyl-trimethylenharnstoff (Syst. No. 3557) bei der elektrolytischen Reduktion des Methyluracils $\begin{array}{c} CH_3 \cdot C:CH \cdot CO \\ \dot{}\qquad\quad \dot{} \\ HN \cdot CO \cdot NH \end{array}$ (Syst. No. 3588) in 50%iger Schwefelsäure (TAFEL, WEINSCHENK, *B.* **33**, 3378, 3381). Durch 4-stdg. Erhitzen von Methyl-trimethylenharnstoff mit 5 Tln. konz. Salzsäure auf 200°, oder mit 40%iger Schwefelsäure auf 200—220° (T., W.). Durch Reduktion von 4-Methyl-pyrimidin $\begin{array}{c} CH_3 \cdot C:CH \cdot CH \\ \dot{}\qquad\quad \ddot{} \\ N:CH \cdot N \end{array}$ (Syst. No. 3469) mit Natrium und Alkohol (BYK, *B.* **36**, 1923). — Öl. Kp_{738}: 140,5—141,5°; D: 0,86 (T., W.). Raucht an der Luft (T., W.). — $C_4H_{12}N_2 + 2HCl$. Nadeln. F: 170—172°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (T., W.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

3. ***1.4-Diamino-butan, α.δ-Diamino-butan, Tetramethylendiamin, Putrescin*** $C_4H_{12}N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *Vorkommen und Bildung.* Tetramethylendiamin findet sich im Harn und in den Faeces bei Cystinurie (v. UDRÁNSZKY, BAUMANN, *B.* **21**, 2746, 2938; *H.* **13**, 573, 584; **15**, 77; vgl. LOEWY, NEUBERG, *H.* **43**, 343), im Stuhl bei gewissen Darmerkrankungen (ROOS, *H.* **16**, 198). Entsteht bei der Fäulnis der Leichen (von Mensch, Pferd) (BRIEGER, Untersuchungen über Ptomaine, 2. Tl. [Berlin 1885], S. 28, 30, 42; 3. Tl. [Berlin 1886], S. 24, 26; *B.* **20** Ref., 68; vgl. WILLSTÄTTER, HEUBNER, *B.* **40**, 3874; ACKERMANN, *H.* **53**, 545; **54**, 16), auch von Fischen (Hering, Hecht, Seedorsch) (BOCKLISCH, *B.* **18**, 1925; BOCKLISCH in BRIEGERS Untersuchungen über Ptomaine, 3. Tl. [Berlin 1886], S. 51, 54, 59; *B.* **20** Ref., 69). Beim Reifen des Emmentaler (WINTERSTEIN, THÖNY, *H.* **36**, 35) und des Cheddar-Käses (VAN SLYKE, HART, *C.* **1903** I, 657; *Am.* **29**, 382). Durch Einw. von Pankreas-Faulflüssigkeit auf aktives Ornithin $H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ (ELLINGER, *B.* **31**, 3183; vgl. ACKERMANN, *H.* **60**, 498). Beim Eintragen von Natrium in eine alkoh. Lösung von Äthylendicyanid (Bd. II, S. 615) (LADENBURG, *B.* **19**, 780; vgl. FAIRLEY, *A. Spl.* **3**, 372; LADENBURG, *B.* **16**, 1150; LELLMANN, WÜRTHNER, *A.* **228**, 229). Bei der Reduktion von Succindialdehyd-dioxim mit Natrium und absol. Alkohol bei Siedehitze (CIAMICIAN, ZANETTI, *B.* **22**, 1970) oder mit Natriumamalgam und absol. Alkohol in Gegenwart von Eisessig bei 50—60° (WILLSTÄTTER, HEUBNER, *B.* **40**, 3871). In geringer Menge bei der Reduktion von Pyridazin (Syst. No. 3469) mit Natrium und Alkohol (MARQUIS, *C. r.* **136**, 370). — Über Zweifel bez. der Identität von BRIEGERschem Putrescin mit Tetramethylendiamin s. WILLSTÄTTER, HEUBNER, *B.* **40**, 3875; vgl. dagegen ACKERMANN, *H.* **53**, 545.

Krystalle. Riecht stark nach Piperidin (LADENBURG, *B.* **19**, 781). F: 23—24° (L., *B.* **19**, 781), 27—28° (CIAMICIAN, ZANETTI, *B.* **22**, 1970). Kp: 158—160° (L., *B.* **19**, 781; vgl. BRIEGER, Untersuchungen über Ptomaine, 3. Tl. [Berlin 1886], S. 101); $Kp_{764,5}$: 158° bis 159° (C., Z.). Leicht löslich in Wasser (L., *B.* **19**, 781). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $5{,}1 \times 10^{-4}$ (BREDIG, *Ph. Ch.* **13**, 309). Zieht rasch CO_2 an (L., *B.* **19**, 781). — Salzsaures Tetramethylendiamin liefert bei der trocknen Destillation salzsaures Pyrrolidin (Syst. No. 3037) und Salmiak (L., *B.* **20**, 442; ACKERMANN, *H.* **53**, 545). Beim Erwärmen des salzsauren Salzes mit $AgNO_2$ (und Wasser) entstehen Butadien-(1.3), Tetramethylenoxyd (Syst. No. 2362), Allylcarbinol $CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ und die Glykole $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ (Bd. I, S. 477—478) und $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ (Bd. I, S. 478) (DEMJANOW, Ж. **24**, 347; *B.* **25** Ref., 912). Einw. von Formaldehyd auf Tetramethylendiamin: BISCHOFF, REINFELD, *B.* **36**, 36). Salzsaures Tetramethylendiamin gibt beim Erhitzen mit Natriumacetat Äthenyltetramethylendiamin (Syst. No. 3461) und N.N'-Diacetyltetramethylendiamin (HAGA, MAJIMA, *B.* **36**, 338). — Tetramethylendiamin ist in Form seiner Salze nicht giftig (BRIEGER, Untersuchungen über Ptomaine, 2. Tl. [Berlin 1885], S. 47; KOBERT, Lehrbuch der Intoxikationen [Stuttgart 1906], Bd. II, S. 1115).

$C_4H_{12}N_2 + 2HCl$. Krystalle (aus 85%igem Alkohol) (LADENBURG, *B.* **19**, 781; vgl. BRIEGER, Untersuchungen über Ptomaine, 2. Tl. (Berlin 1885], S. 44). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — $C_4H_{12}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3 + 2H_2O$ (vgl.: BRIEGER, Unter-

suchungen über Ptomaine, 2. Tl. [Berlin 1885], S. 45; BOCKLISCH, *B.* **18**, 1925). Gelbe Prismen (L.). Schmilzt unter Zers. gegen 210° (CIAMICIAN, ZANETTI, *B.* **22**, 1973). In heißem Wasser ziemlich leicht löslich (C., Z.). — $C_4H_{12}N_2 + 2\,HCl + PtCl_4$. Gelbe rhombische (NEGRI, *Z. Kr.* **20**, 108; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 237) Krystalle (L.; C., Z.; vgl.: BRIEGER; BOCKLISCH).

a.δ-**Bis-[dimethylamino]-butan, N.N.N'.N'-Tetramethyl-tetramethylendiamin** $C_8H_{20}N_2 = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *V.* In Hyoscyamus muticus (WILLSTÄTTER, HEUBNER, *B.* **40**, 3869). — Farblose Flüssigkeit von basischem und stechendem Geruch und scharfem kratzendem Geschmack. Kp: 169° (korr.). D^{15}: 0,7941. Mischbar mit Wasser unter Erwärmung; löslich in Alkohol und Äther. Mit Wasserdampf flüchtig. — $C_8H_{20}N_2 + 2\,HCl$. Dreiseitige Prismen (aus Alkohol). F: 273° (Aufschäumen). Zerfließt an der Luft. Sehr leicht löslich in Wasser. In beträchtlichen Dosen ungiftig. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — $C_8H_{20}N_2 + 2HCl + 2\,AuCl_3$. Goldgelbe Prismen (aus heißem Wasser). Sintert gegen 200°, zersetzt sich bei 206—207°. Schwer löslich in kaltem Wasser, reichlicher in der Wärme, sehr leicht löslich in Aceton. — $C_8H_{20}N_2 + 2\,HCl + PtCl_4 + 2\,H_2O$. Luftbeständige Prismen. F: 234° (Zers.). Verliert im Vakuum über H_2SO_4 das Krystallwasser. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich schwer in kaltem.

N.N.N.N'.N'.N'-Hexamethyl-tetramethylen-bis-ammoniumhydroxyd, Tetramethylen-bis-[trimethylammoniumhydroxyd], N.N.N'.N'-Tetramethyl-tetramethylendiamin-bis-hydroxymethylat $C_{10}H_{28}O_2N_2 = HO \cdot (CH_3)_3N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Tetramethylendiamin durch abwechselnde Behandlung mit methylalkoh. Kalilauge und mit Methyljodid (WILLSTÄTTER, HEUBNER, *B.* **40**, 3872). Das Jodid entsteht aus N.N.N'.N'-Tetramethyl-tetramethylendiamin und Methyljodid (W., H.). — Die aus dem Jodid mittels Ag_2O gewonnene Ammoniumbase gibt bei der Destillation Butadien-(1.3) und Trimethylamin. Das Chlorid liefert beim Erhitzen N-Methyl-pyrrolidin (Syst. No. 3037). — Salze. $C_{10}H_{26}N_2Cl_2 + 2\,H_2O$. Luftbeständige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt des wasserhaltigen Salzes: 116—117°. Sehr leicht löslich in Wasser; löslich in siedendem Alkohol. Zeigt Curarin-Wirkung. — $C_{10}H_{26}N_2I_2$. Hygroskopische Blättchen und Nädelchen. F: 305—308° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in 60 Tln. heißem Alkohol, ziemlich schwer löslich in Methylalkohol, unlöslich in Chloroform. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — $C_{10}H_{26}N_2Cl_2 + 2\,AuCl_3$. Gelbe Prismen (aus heißem salzsäurehaltigem Wasser). Zersetzt sich zwischen 304° und 309°. Unlöslich in Alkohol, sehr wenig löslich in kaltem, ziemlich schwer in siedendem Wasser, leicht in Aceton. — $C_{10}H_{26}N_2Cl_2 + PtCl_4$. Orangegelbe vierseitige Säulchen. F: 279° (Zers.). Löslich in 7 Tln. siedendem Wasser, in 50 Tln. Wasser von 20°; unlöslich in Alkohol.

a.δ-**Bis-[acetamino]-butan, N.N'-Diacetyl-tetramethylendiamin** $C_8H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von salzsaurem Tetramethylendiamin mit Natriumacetat, neben Äthenyltetramethylendiamin (Syst. No. 3461) (HAGA, MAJIMA, *B.* **36**, 338). — Prismen (aus Wasser). F: 137°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

a.δ-**Bis-[carbomethoxy-amino]-butan, N.N'-Dicarbomethoxy-tetramethylendiamin, Tetramethylen-diurethylan** $C_8H_{16}O_4N_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von Dimethylcarbonat mit Tetramethylendiamin (DEKKERS, *R.* **9**, 95). — Flache Nadeln. F: 128°. Ziemlich löslich in heißem Wasser.

a.δ-**Bis-[nitramino]-butan, N.N'-Dinitro-tetramethylendiamin** $C_4H_{10}O_4N_4 = O_2N \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NO_2$ s. **Tetramethylendinitramin**, Syst. No. 395.

N.N'-Dinitro-N.N'-dicarbomethoxy-tetramethylendiamin, N.N'-Dinitro-tetramethylen-diurethylan $C_8H_{14}O_8N_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot N(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Nitrieren von Tetramethylendiurethylan (DEKKERS, *R.* **9**, 95). — Glänzende Kryställchen (aus Äther). F: 61—62°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

4. ***2.3-Diamino-butan, β.γ-Diamino-butan, Pseudobutylendiamin, a.a'-Dimethyl-äthylendiamin*** $C_4H_{12}N_2 = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$. *B.* Man sättigt eine Lösung von 1 g Diacetyl-dioxim in 70 ccm absol. Alkohol in der Wärme mit Natrium (ANGELI, *G.* **20**, 558; *B.* **23**, 1358). — Oxalat $C_4H_{12}N_2 + C_2H_2O_4$ (bei 100°). Kleine Krystalle. Schmilzt unter Zers. bei 237,5—238° (A.). — $C_4H_{12}N_2 + 2HCl + 2\,AuCl_3$. Orangegelbe Krystalle. Triklin pinakoidal (NEGRI, *Z. Kr.* **20**, 630; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 243). F: 238°; schwer löslich in Wasser (A.).

N.N.N.N'.N'.N'-Hexamethyl-pseudobutylen-bis-ammoniumhydroxyd, Pseudobutylen-bis-[trimethylammoniumhydroxyd], N.N.N'.N'-Tetramethyl-pseudobutylendiamin-bis-hydroxymethylat $C_{10}H_{28}O_2N_2 = HO \cdot (CH_3)_3N \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht in geringer Menge aus Pseudobutylendibromid $CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3$ und Trimethylamin in Alkohol bei 100° (E. SCHMIDT, KLEINE, *A.* **337**, 96). —

$C_{10}H_{26}N_2Cl_2 + PtCl_4$. *B.* Entsteht aus der Lösung des (nicht isolierten) Bromids durch Behandeln mit AgCl und Versetzen mit $PtCl_4$ (E. SCH., K.). Krystalldrusen. F: 221—222°.

5. ***1.2-Diamino-2-methyl-propan, a.β-Diamino-β-methyl-propan, Isobutylendiamin*** $C_4H_{12}N_2 = (CH_3)_2C(NH_2)\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion des aus Isobutylen und nitrosen Gasen in Äther entstehenden Isobutylennitrosits mit Zinn und Salzsäure (SSIDORENKO, Ж. **38**, 957; *C.* **1907** I, 399). — $C_4H_{12}N_2 + 2HCl$. — $C_4H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$.

5. Diamine $C_5H_{14}N_2$.

1. ***1.5-Diamino-pentan, a.ε-Diamino-pentan, Pentamethylendiamin, Cadaverin*** $C_5H_{14}N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *Vorkommen und Bildung.* Findet sich im Harn und in den Faeces bei Cystinurie (v. UDRÁNSZKY, BAUMANN, *B.* **21**, 2746; *H.* **13**, 567; **15**, 77; vgl. LOEWY, NEUBERG, *H.* **43**, 343). DOMBROWSKI (*C. r.* **135**, 184, 245) fand auch im normalen Harn Cadaverin. Im Stuhl bei gewissen Darmerkrankungen (ROOS, *H.* **16**, 196). Bei der Fäulnis der Leichen (von Mensch, Pferd) (BRIEGER, Untersuchungen über Ptomaine, 2. Tl. [Berlin 1885], S. 23, 36—41, 56; 3. Tl. [Berlin 1886], S. 24, 26; *B.* **20** Ref., 68; vgl. LADENBURG, *B.* **19**, 2585; ACKERMANN, *H.* **54**, 16); auch von Fischen (Hering, Hecht, Barsch, Seedorsch) (BOCKLISCH, *B.* **18**, 1924; BOCKL. bei BRIEGER, Unters. über Ptomaine, 3. Tl., S. 44, 54, 57, 62; *B.* **20** Ref., 69). Zur Frage des Vorkommens von Pentamethylendiamin in Pankreas-Infusen vgl. WERIGO, *C.* **1892** I, 487. Pentamethylendiamin bildet sich beim Reifen des Emmentaler Käses (WINTERSTEIN, THÖNY, *H.* **36**, 35). Durch Hydrolyse des Kalbsmuskelfleisches (ÉTARD, VILA, *C. r.* **135**, 698; **136**, 1285; vgl. POSTERNAK, *C. r.* **135**, 865). Durch Einw. von faulendem Pankreas auf aktives Lysin $H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ (ELLINGER, *B.* **32**, 3543; vgl. ACKERMANN, *H.* **60**, 498). Durch trockne Destillation von aktivem Lysin (NEUBERG, NEIMANN, *H.* **45**, 118). Durch Reduktion von Trimethylendicyanid mit Zink und Salzsäure in Äther (LADENBURG, *B.* **16**, 1151) oder besser mit Natrium und siedendem Alkohol (LA., *B.* **18**, 2957; vgl. auch LA., *B.* **19**, 2585; **20**, 2216). Über Synthese aus Pentamethylendichlorid s. u. bei Darst. des Pentamethylendiamins aus N-Benzoyl-piperidin. — *Darst.* Man trägt möglichst rasch Natrium in eine siedende Lösung von Trimethylendicyanid in absol. Alkohol ein, versetzt mit Wasser, destilliert den Alkohol ab und leitet in den Rückstand überhitzten Wasserdampf; das Destillat wird mit verd. Salzsäure neutralisiert, verdampft, der Rückstand mit kaltem absol. Alkohol gewaschen und das so gereinigte salzsaure Salz mit festem Kali und wenig Wasser zerlegt (LADENBURG, *B.* **18**, 2957; **19**, 780). Man destilliert N-Benzoyl-piperidin mit der äquimolekularen Menge PCl_5, entfernt aus dem Destillat $POCl_3$ durch Schütteln mit Eiswasser, erhitzt das übrigbleibende, durch $CaCl_2$ getrocknete Öl (ein Gemisch von Pentamethylendichlorid und Benzonitril) 1—2 Stdn. mit Phthalimidkalium auf 200°, reinigt das gebildete Pentamethylendiphthalimid durch nacheinander folgendes Auskochen mit heißem Wasser und heißem Alkohol, Lösen in heißem Chloroform und Fällen mit Alkohol, erhitzt es dann 2 Stdn. lang mit der dreifachen Menge konz. Salzsäure (D: 1,19) unter Druck auf 200°, filtriert nach dem Erkalten von der Phthalsäure ab, dampft das Filtrat ein, nimmt den Rückstand mit wenig kaltem Wasser auf, filtriert und verdampft zur Trockne; es hinterbleibt reines salzsaures Pentamethylendiamin (v. BRAUN, *B.* **37**, 3587). Man trägt zerhacktes gekochtes Kalbsmuskelfleisch, das so lange an der Luft gehangen hat, bis es einen Wildbretgeruch angenommen hat, in 15%ige Schwefelsäure ein, erhitzt die Masse auf 100°, bis Lösung erfolgt ist, neutralisiert diese mit NH_3, macht sie durch Eintragen von krystallinischem $Ba(OH)_2$ alkal., wodurch anorganische und organische Salze gefällt, die Aminosäuren und Diamine aber in Lösung gehalten werden, und schüttelt die abgegossene, klare Flüssigkeit mit Benzoylchlorid, solange ein Niederschlag entsteht; das erhaltene N.N'-Dibenzoyl-pentamethylendiamin (Syst. No. 923) wird aus 2%iger siedender Kalilauge umkrystallisiert (ÉTARD, VILA, *C. r.* **136**, 1285).

Sirup. Riecht nach Piperidin und Sperma; raucht an der Luft (LADENBURG, *B.* **18**, 2957). Bildet ein öliges Hydrat $C_5H_{14}N_2 + 2H_2O$ (HENRY, *B.* **27** Ref., 580). Pentamethylendiamin erstarrt im Kältegemisch zu Krystallen, die aber bei gewöhnlicher Temperatur wieder schmelzen (LA., *B.* **19**, 780). Kp: 178—180,5° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **55**, 698). D_4^0: 0,9174 (LA., *B.* **18**, 2957); D_4^4: 0,8930; D_{15}^{15}: 0,8846; D_{25}^{25}: 0,8784 (PER.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Äther (LA., *B.* **18**, 2957). $n_\alpha^{16,6}$: 1,45889; $n_\beta^{16,6}$: 1,46776 (EIJKMAN, *R.* **12**, 274). Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* **55**, 698, 749. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $7,3\times10^{-4}$ (BREDIG, *Ph. Ch.* **13**, 309). Über Salzbildung von Pentamethylendiamin mit Schwefelwasserstoff und mit Cyanwasserstoff in Äther bei tiefer Temp. vgl. PETERS, *B.* **39**, 2782; **40**, 1478. Salzsaures Pentamethylendiamin zerfällt bei der trocknen Destillation in NH_3 und Piperidin (LADENBURG, *B.* **18**, 3100; **19**, 2586). Beim Erhitzen

des salzsauren Salzes mit $AgNO_2$ und Wasser entstehen Divinylmethan $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$, β-Allyl-äthylalkohol $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$, Pentamethylenglykol $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ und in geringerer Menge auch Piperylen $CH_3\cdot CH:CH\cdot CH:CH_2$, ein Alkohol $C_5H_{10}O = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ (?) und $\alpha.\delta$-Dioxy-pentan $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ (DEMJANOW, DOJARENKO, *B.* **40**, 2590; vgl.: GUSTAVSON, DEMJ., *J. pr.* [2] **39**, 542; DEMJ., Ж. **25**, 667; *B.* **27** Ref., 197). Pentamethylendiamin liefert beim Behandeln mit wäßr. Formaldehydlösung eine Verbindung $[C_7H_{14}N_2]_x$ (s. u.) (BISCHOFF, REINFELD, *B.* **36**, 38). — Pentamethylendiamin ist in Form seiner Salze nicht giftig (BRIEGER, Untersuchungen über Ptomaine, 2. Tl. [Berlin 1885], S. 47; KOBERT, Lehrbuch der Intoxikationen [Stuttgart 1906], Bd. II, S. 1115). — Mikrochemische Reaktionen des Pentamethylendiamins: BOLLAND, *M.* **29**, 978.

Salze: $C_5H_{14}N_2 + 2HCl$. Prismen. Löslich in Wasser, Alkohol, unlöslich in absol. Alkohol (LADENBURG, *B.* **16**, 1151; **18**, 2957, 3100; BRIEGER, Untersuchungen über Ptomaine, 2. Tl. [Berlin 1885], S. 40; 3. Tl. [Berlin 1886], S. 58). — Pentamethylendiammoniumsulfid. *B.* Aus Pentamethylendiamin und Schwefelwasserstoff in Äther bei -70^0 (PETERS, *B.* **40**, 1479). Gelblich. Sehr zersetzlich. — Pentamethylendiammoniumcyanid. *B.* Aus Pentamethylendiamin und Blausäure in Äther bei -70^0 (PET., *B.* **39**, 2782). Wird bald klebrig. Zersetzt sich zwischen -40^0 und -50^0. — Oxalat $C_5H_{14}N_2 + C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt unter Gasentwicklung bei ca. 160^0 (BOCKLISCH, *B.* **20**, 1445). — Saures Oxalat. $C_5H_{14}N_2 + 2C_2H_2O_4 + H_2O$. Viereckige Blättchen oder glänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 143^0 (Bo.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — $C_5H_{14}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3$. Hellgelbe Krystalle (LADENBURG, *B.* **16**, 1151; **19**, 780; BRIEGER, Untersuchungen über Ptomaine, 2. Tl. [Berlin 1885], S. 37, 38). F: $186-188^0$ (BOCKLISCH in BRIEGERS Untersuchungen über Ptomaine, 3. Tl. [Berlin 1886], S. 58; GULEWITSCH, *H.* **20**, 295). Leicht löslich in Wasser (LA.; BR.). — $C_5H_{14}N_2 + 2HCl + 3HgCl_2$. Krystallinischer Niederschlag (LA., *B.* **19**, 2585; **20**, 2217). — $C_5H_{14}N_2 + 2HCl + 4HgCl_2$. Nadeln oder Blättchen (BOCKLISCH in BRIEGERS Untersuchungen über Ptomaine, 3. Tl. [Berlin 1886], S. 50; *B.* **18**, 1925; **20**, 1445). F: 214^0 (Bo. in BRIEGERS Untersuchungen über Ptomaine), 216^0 (LA., *B.* **20**, 2217). 1 Tl. löst sich bei 21^0 in 32,5 Tln. Wasser (GUL., *H.* **20**, 292); leicht löslich in heißem Wasser (Bo.). — $C_5H_{14}N_2 + 2HSCN + 2Cr(SCN)_3 + 4NH_3 + 2H_2O$. Rote Lamellen (aus heißem Wasser). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] **45**, 369). — $C_5H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Prismen (aus heißem Wasser) (LA., *B.* **16**, 1151; **18**, 2958). Rhombisch (HIRSCHWALD in BRIEGERS Untersuchungen über Ptomaine, 2. Tl. [Berlin 1885], S. 37, 54; FEUER, *H.* **17**, 551). F: ca. 215^0 (Zers.) (GUL., *H.* **20**, 295). 1 Tl. löst sich bei 21^0 in 70,8 Tln. Wasser (GUL.). — $C_5H_{14}N_2 + 2HSCN + Pt(SCN)_4$. Gelbe Prismen. Zersetzt sich oberhalb 160^0 ohne zu schmelzen (GUARESCHI, *C.* **1891** II, 621).

Verbindung $[C_7H_{14}N_2]_x$. *B.* Beim Behandeln von Pentamethylendiamin mit Formaldehydlösung (BISCHOFF, REINFELD, *B.* **36**, 37). — Farblose und amorphe Masse, die beim Übergießen mit manchen Lösungsmitteln, z. B. Benzylalkohol, durchsichtig wird. Riecht nach Mohn. Färbt sich bei 200^0 gelb, sintert bei 235^0 und schmilzt bei 251^0. Unlöslich in gebräuchlichen Lösungsmitteln, löslich in Mineralsäuren und Essigsäure. — Gegen verd. Natronlauge in der Kochhitze beständig, durch verd. Salzsäure scheint Entpolymerisierung einzutreten. — Äußerst giftig; wirkt lähmend auf Herz und Zentralnervensystem.

$\alpha.\varepsilon$-Bis-[acetamino]-pentan, N.N'-Diacetyl-pentamethylendiamin $C_9H_{18}O_2N_2 = CH_2(CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Pentamethylendiamin und Essigsäureanhydrid (LADENBURG, *B.* **18**, 2958). — Kleine Nadeln (aus Alkohol).

$\alpha.\varepsilon$-Bis-[cyanacetyl-amino]-pentan, N.N'-Bis-[cyanacetyl]-pentamethylendiamin $C_{11}H_{16}O_2N_4 = CH_2(CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CN)_2$. *B.* Aus Pentamethylendiamin und Cyanessigester (GUARESCHI, *B.* **25** Ref., 326; *J.* **1892**, 1689; *C.* **1892** I, 382). — Nadeln. F: $135-136^0$. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in kaltem Äther.

N-Carboxy-pentamethylendiamin, N-[ε-Amino-n-amyl]-carbamidsäure $C_6H_{14}O_2N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Kohlendioxyd auf Pentamethylendiamin im Kohlendioxyd-Äther-Gemisch (PETERS, *B.* **40**, 1478, 1482). — Flocken. Zersetzt sich bei ca. 10^0.

$\alpha.\varepsilon$-Bis-[carbomethoxy-amino]-pentan, N.N'-Dicarbomethoxy-pentamethylendiamin, Pentamethylen-diurethylan $C_9H_{18}O_4N_2 = CH_2(CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei 2-tägigem Stehen von 2 Mol.-Gew. Dimethylcarbonat mit 1 Mol.-Gew. Pentamethylendiamin (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* **7**, 350). — Feine glänzende Nadeln (aus Wasser). F: 114^0. Sehr leicht löslich in heißem absol. Alkohol und in Chloroform.

$\alpha.\varepsilon$-Bis-[nitramino]-pentan, N.N'-Dinitro-pentamethylendiamin $C_5H_{12}O_4N_4 = CH_2(CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot NO_2)_2$ s. **Pentamethylendinitramin,** Syst. No. 395.

N.N'-Dinitro-N.N'-dicarbomethoxy-pentamethylendiamin, N.N'-Dinitro-pentamethylen-diurethylan $C_9H_{16}O_8N_4 = CH_2[CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3]_2$. *B.* Aus Pentamethylendiurethylan und 5 Tln. höchst konz. Salpetersäure (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 7, 351). — Kleine glänzende Prismen (aus Alkohol). *F:* 37°. Sehr leicht löslich in Chloroform.

2. ***2.4-Diamino-pentane, β.δ-Diamino-pentane*** $C_5H_{14}N_2 = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$.

a) ***Labile Form, α-Form*** $C_5H_{14}N_2 = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion des Acetylacetondioxims mit Natrium und Alkohol in der Siedehitze (HARRIES, HAGA, *B.* **31**, 550; **32**, 1193). — Flüssig. Kp_{20}: 46—47°; Kp_{760}: 120—140° (geringe Zers.). Mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar. — Erstarrt an der Luft zu einem krystallinischen Carbamat. Lagert sich bei 20-stdg. Kochen mit Natriumalkoholat in die stabile Modifikation um. — $C_5H_{14}N_2 + 2HCl$ (bei 100°). Prismen (aus Alkohol + Äther). 1 g löst sich in 18,3 ccm siedendem 35%igem Alkohol. — Nitrat. Prismen. F: 165°. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Chloroplatinat. Goldgelbe Säulen. Leicht löslich in Wasser.

N.N'-Diacetylderivat $C_9H_{18}O_2N_2 = CH_2[CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3]_2$. Prismen mit $1H_2O$ (aus Wasser). Die wasserhaltige Verbindung sintert bei 115°, schmilzt bei 163°; die wasserfreie schmilzt bei 168°. Löslich in 0,4 Tln. siedendem Wasser (HAR., HAG., *B.* **32**, 1194).

b) ***Stabile Form, β-Form*** $C_5H_{14}N_2 = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$. *B.* Durch 20-stdg. Kochen der labilen Modifikation mit Natriumalkoholat-Lösung (HAR., HAG., *B.* **32**, 1195). Durch Reduktion von Acetylacetondioxim mit Natriumamalgam und Essigsäure (HAR., HAG., *B.* **31**, 550; **32**, 1196). Neben viel Dimethylpyrazolidin $\begin{matrix} CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3 \\ NH \text{——} NH \end{matrix}$ (Syst. No. 3460), durch elektrolytische Reduktion von Acetylacetondioxim (TAFEL, PFEFFERMANN, *B.* **36**, 224). — Flüssig. Kp_{11-12}: 43—44° (HAR., HAG.). Zieht begierig CO_2 an (HAR., HAG.). — Hydrochlorid. Dicke prismatische Krystalle. Zerfließlich. Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther (HAR., HAG.). — $C_5H_{14}N_2 + 2HBr$. Prismen (aus Alkohol-Äther). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (HAR., HAG.). — $C_5H_{14}N_2 + 2HNO_3$. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 196° (HAR., HAG.). — Chloroplatinat. Gelbe Würfel. Schwer löslich in Wasser (HAR., HAG.).

3. ***1.4-Diamino-2-methyl-butane, α.δ-Diamino-β-methyl-butane, β-Methyl-tetramethylendiamine*** $C_5H_{14}N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$.

a) ***Rechtsdrehende Form*** $C_5H_{14}N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* d-β-Methyl-adipinsäure-diazid (Bd. II, S. 675, Z. 5 v. o.) wird mit Alkohol gekocht und das dadurch erhaltene Gemenge eines Urethans und einer Carbamidsäure im geschlossenen Rohr mit konz. Salzsäure auf 130—150° erhitzt (ÉTAIX, FREUNDLER, *Bl.* [3] **17**, 807). — Bewegliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Kp: 170°. In alkoholischer Lösung rechtsdrehend. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — $C_5H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Blättchen. Zersetzt sich bei 200°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

b) ***Inaktive Form*** $C_5H_{14}N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim raschen Eintragen von 30 g Natrium in eine warme Lösung von 6 g Brenzweinsäuredinitril (Bd. II, S. 640) in absol. Alkohol (OLDACH, *B.* **20**, 1654; EULER, *B.* **28**, 2954). — Flüssig. Kp: 172—173°; D_4^{20}: 0,8836 (O.). Raucht stark an der Luft; zieht begierig Wasser und CO_2 an (O.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $5,4 \times 10^{-4}$ (BREDIG, *Ph. Ch.* **13**, 309). — Das trockne Hydrochlorid zerfällt bei der Destillation in NH_4Cl und salzsaures β-Methyl-pyrrolidin (Syst. No. 3039) (O.). Beim Erwärmen des Hydrochlorids mit $AgNO_2$ und Wasser entstehen β-Methyltetramethylenglykol, ein Gemisch isomerer Alkohole $C_5H_{10}O$ und ein Kohlenwasserstoff C_5H_8 (?) (E.). — $C_5H_{14}N_2 + 2HCl$. Sehr zerfließliche Nadeln (aus heißem, absol. Alkohol). F: 144—145° (E.). — Pikrat s. Syst. No. 523. — $C_5H_{14}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3 + 2H_2O$. Flache Prismen. Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 191° (O.). — $C_5H_{14}N_2 + 2HCl + 5HgCl_2$. Kleine Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (O.). — $C_5H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Blättchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (O.).

4. ***2.3-Diamino-2-methyl-butan, β.γ-Diamino-β-methyl-butan, Trimethyläthylen-diamin*** $C_5H_{14}N_2 = H_2N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$.

N.N.N.N'.N'.N'-Hexamethyl-trimethyläthylen-bis-ammoniumhydroxyd, Trimethyläthylen-bis-[trimethylammoniumhydroxyd] $C_{11}H_{30}O_2N_2 = HO \cdot (CH_3)_3N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht neben $(CH_3)_2C:C(CH_3) \cdot N(CH_3)_3Br$ aus Trimethyläthylendibromid und Trimethylamin in Alkohol bei 100° (E. SCHMIDT, KLEINE, *A.* **337**, 98, 100). — $C_{11}H_{28}N_2Cl_2 + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln. F: 203°.

6. Diamine $C_6H_{16}N_2$.

1. ***1.6-Diamino-hexan, α.ζ-Diamino-hexan, Hexamethylendiamin*** $C_6H_{16}N_2$ $= H_2N\cdot CH_2\cdot[CH_2]_4\cdot CH_2\cdot NH_2$. Zur Frage des Vorkommens in faulendem Pferdefleisch vgl.: GARCIA, *H.* **17**, 543; GULEWITSCH, *H.* **20**, 287; CURTIUS, CLEMM, *J. pr.* [2] **62**, 194. — *B.* Durch Eintragen von 1 Mol.-Gew. gepulvertem Korksäurediamid in die wäßr. Lösung von 2 Mol.-Gew. Brom und 8 Mol.-Gew. NaOH (1 Tl. NaOH in 10—12 Tln. Wasser) bei 30° (SSOLONINA, Ж. **28**, 558; *Bl.* [3] **16**, 1878). Bei mehrstündigem Erhitzen von Hexamethylendiurethan (gewonnen durch Erwärmen von Korksäurediazid mit Alkohol), mit konzentrierter Salzsäure auf 100° (CURTIUS, CLEMM, *B.* **29**, 1167; *J. pr.* [2] **62**, 205). Bei der trocknen Destillation von α.α'-Diamino-korksäure (NEUBERG, NEIMANN, *H.* **45**, 114). Man reduziert ε-Benzoylamino-capronsäure-nitril $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH_2\cdot CN$ (Syst. No. 920) mit Natrium in Alkohol, führt das (nicht rein isolierte) N-Benzoyl-hexamethylendiamin mittels Benzoylchlorids in N-N'-Dibenzoyl-hexamethylendiamin über und verseift dieses durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 170—180° (v. BRAUN, STEINDORFF, *B.* **38**, 177; v. BR., MÜLLER, *B.* **38**, 2204; MERCK, D. R. P. 164365; *C.* **1905 II**, 1563). — Seidenglänzende Krystallblätter (CU., CL.). Sublimiert in langen Nadeln (SS.). Riecht piperidinartig (SS.). F: 39—40° (SS.), 42° (CU., CL.). Kp: 204—205° (SS.); Kp: 196°; Kp_{20}: 100° (CU., CL.). In Wasser leicht löslich, in Alkohol und Benzol etwas löslich (CU., CL.). Zieht begierig Wasser und Kohlendioxyd aus der Luft an (SS.; CU., CL.). — Durch Einw. von Nitrosylchlorid in Äther unter Kühlung entstehen 1.6-Dichlor-hexan, 1.5-Dichlor-hexan und ungesättigte Chlorverbindung $C_6H_{11}Cl$ (SSOLONINA, Ж. **30**, 607; *C.* **1899 I**, 26). — Physiologische Wirkung: HILDEBRANDT, *J. pr.* [2] **62**, 207.

Salze. $C_6H_{16}N_2 + 2HCl$. Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 248° (CU., CL., *J. pr.* [2] **62**, 205; v. BR., M., *B.* **38**, 2205). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform (SS., Ж. **28**, 560; *Bl.* [3] **16**, 1879). — Oxalat $C_6H_{16}N_2 + 2C_2H_2O_4 + H_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 168° (Zers.) (CU., CL.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — $C_6H_{16}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3$. Gelbe wasserhaltige (CU., CL.) Prismen (SS.; CU., CL.; NEU., NEI., *H.* **45**, 115). Wird beim Liegen an der Luft matt, im Exsiccator wasserfrei (CU., CL.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (SS.). — $C_6H_{16}N_2 + 2HCl + 2HgCl_2$. Mikrokrystallinischer Niederschlag (NEU., NEI.). — $C_6H_{16}N_2 + 2HCl + 4HgCl_2$. Blättchen. F: 228—230° (CU., CL.). Schwer löslich in Wasser (SS.; CU., CL.). — $3C_6H_{16}N_2 + 6HI + 4BiI_3$ (über Schwefelsäure). Himbeerroter krystallinischer Niederschlag. Wird durch Wasser und Alkohol zersetzt (SS.). — $C_6H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4$ (SS.; CU., CL.; NEU., NEI.). Orangefarbene Krystalle. Zersetzt sich bei 222—224° (CU., CL.).

α.ζ-Bis-[acetamino]-hexan, **N.N'-Diacetyl-hexamethylendiamin** $C_{10}H_{20}O_2N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot[CH_2]_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch 1-stdg. Kochen von Hexamethylendiamin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (CURTIUS, CLEMM, *J. pr.* [2] **62**, 210). — Nädelchen (aus Benzol). F: 125—126°. In Wasser und organischen Mitteln außer Ligroin und Benzol leicht löslich.

α.ζ-**Bis-[carbäthoxy-amino]-hexan, N.N'-Dicarbäthoxy-hexamethylendiamin, Hexamethylen-diurethan** $C_{12}H_{24}O_4N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH_2\cdot[CH_2]_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Korksäurediazid mit absol. Alkohol (CURTIUS, CLEMM, *B.* **29**, 1167; *J. pr.* [2] **62**, 202). — Nadeln (aus Alkohol, Ligroin oder Benzol-Ligroin). F: 84°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, löslich in Alkohol, Ligroin, unlöslich in Wasser. Löst sich in Eisessig und Salzsäure unverändert.

N.N'-Bis-[ζ-carbäthoxyamino-hexyl]-harnstoff $C_{19}H_{38}O_5N_4 = CO(NH\cdot CH_2\cdot[CH_2]_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von feuchtem Korksäurediazid mit absol. Alkohol, neben Hexamethylen-diurethan, das durch Ligroin entfernt wird (CU., CL., *J. pr.* [2] **62**, 203). — Farblose Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 132°. In heißem Wasser etwas löslich, in heißem Alkohol sehr leicht löslich.

α.ζ-**Diureido-hexan, N.N'-Dicarbaminyl-hexamethylendiamin, Hexamethylendiharnstoff** $C_8H_{18}O_2N_4 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot[CH_2]_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Erwärmen von salzsaurem Hexamethylendiamin mit KCNO auf dem Wasserbade (SSOLONINA, Ж. **29**, 414; *C.* **1897 II**, 849). — Nadeln. F: 196°. Sehr wenig löslich in heißem Wasser.

2. ***2.5-Diamino-hexane, β.ε-Diamino-hexane, α.α'-Dimethyl-tetramethylendiamine*** $C_6H_{16}N_2 = CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CH_3$.

a) Gemisch der beiden diastereoisomeren Formen, der φ-Form und χ-Form (s. S. 270). *B.* Entsteht neben 2.5-Dimethyl-pyrrolidin (Syst. No. 3040) bei der Reduktion einer alkoh. Lösung von Acetonylaceton-bis-phenylhydrazon (Syst. No. 1966) mit Natriumamalgam und Eisessig bei 30—32°; man neutralisiert die heiße, schwach verd., alkoh. Lösung

der Basen genau mit alkoh. Oxalsäure, wonach beim Erkalten nur das Oxalat des Diaminohexans ausfällt, während das Salz des Dimethylpyrrolidins in Lösung bleibt (TAFEL, *B.* **22**, 1858; T., NEUGEBAUER, *B.* **23**, 1545). Durch Reduktion des Acetonylacetondioxims (Bd. I, S. 789—790) in alkoh. Lösung mit Natrium (CIAMICIAN, ZANETTI, *B.* **22**, 3178). — Öl. Kp: 175°; raucht an der Luft; mischbar mit Wasser, Alkohol und Äther (T.). — Bei der Destillation des Hydrochlorids entstehen NH_4Cl und salzsaures 2.5-Dimethyl-pyrrolidin (T., N.).

Läßt sich durch fraktionierte Krystallisation des Dibenzoylderivates in die beiden diastereoisomeren Formen (φ-Form und χ-Form, s. unter b und c) spalten (GÜNTER, TAFEL, *B.* **28**, 380).

Salze, aus dem Gemisch beider diastereoisomeren Formen hergestellt. $C_6H_{16}N_2 + 2HCl$. Körner (C., Z.). Nadeln, ziemlich schwer löslich in Alkohol (T., N.). — Oxalat $C_6H_{16}N_2 + C_2H_2O_4$. Feine Nädelchen (aus verd. Alkohol). Unlöslich in absol. Alkohol, leicht löslich in Wasser (T.). — $C_6H_{16}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3$. Goldgelbe Prismen. Leicht löslich in Alkohol (T., N.).

b) φ-Form des 2.5-Diamino-hexans $C_6H_{16}N_2 = CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CH_3$. *B.* Man benzoyliert das Gemisch der beiden 2.5-Diamino-hexane und unterwirft das Benzoylierungsprodukt der fraktionierten Krystallisation aus wenig siedendem absol. Alkohol, wobei sich beim Erkalten das Dibenzoylderivat der φ-Form abscheidet, während das Dibenzoylderivat der χ-Form durch Eindampfen der alkoh. Mutterlauge gewonnen werden kann; man verseift die reinen Dibenzoylderivate durch 6-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 145° (GÜNTER, TAFEL, *B.* **28**, 382). — Flüssig. Kp_{753}: 175,5° (korr.). — Das Hydrochlorid zerfällt bei der Destillation in NH_4Cl und salzsaures 2.5-Dimethyl-pyrrolidin. — $C_6H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Kryställchen. Zersetzt sich gegen 230°, ohne zu schmelzen. Löslich in ca. 147 Tln. siedendem Wasser.

c) χ-Form des 2.5-Diamino-hexans $C_6H_{16}N_2 = CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CH_3$. *B.* Siehe die φ-Form. — Kp_{752}: 174,5—175,5° (korr.) (G., T.). — $C_6H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Niederschlag. F: 211° (Zers.). Löslich in ca. 33 Tln. siedenden Wassers.

d) Derivat eines 2.5-Diamino-hexans, dessen sterische Zugehörigkeit und Einheitlichkeit ungewiß ist.

N-Carboxy-2.5-diamino-hexan $C_7H_{16}O_2N_2 = CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot[CH_2]_2\cdot CH(NH\cdot CO_2H)\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von CO_2 in eine äther. Lösung des Gemisches der beiden diastereoisomeren 2.5-Diamino-hexane (TAFEL, NEUGEBAUER, *B.* **23**, 1546). — Krystallinischer Niederschlag. Zersetzt sich gegen 100°. Leicht löslich in kaltem Wasser, schwerer in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther.

3. ***1.4-Diamino-2-methyl-pentan, α.δ-Diamino-β-methyl-pentan, α.β'-Dimethyl-tetramethylendiamin*** $C_6H_{16}N_2 = CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von Methyllävulinaldehyd-dioxim (Bd. I, S. 790) mit Natrium und Alkohol (CIAMICIAN, ZANETTI, *B.* **23**, 1790). — Flüssig. Kp: 175°. — Oxalat $C_6H_{16}N_2 + C_2H_2O_4$. Feine Nadeln. F: 244°. Schwer löslich in absol. Alkohol. — $C_6H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle. Ziemlich löslich in heißem Wasser.

4. ***1.5-Diamino-2-methyl-pentan, α.ε-Diamino-β-methyl-pentan, β-Methyl-pentamethylendiamin*** $C_6H_{16}N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von α-Methyl-trimethylendicyanid $NC\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CN$ mit Natrium in siedendem Alkohol (FRANKE, KOHN, *M.* **23**, 878). — Wasserhelle Flüssigkeit von ekelerregendem Geruch. Kp_{13}: 78—80°; Kp: 186—188° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther. — Bei der trocknen Destillation des Hydrochlorids wird 3-Methylpiperidin gebildet. — $C_6H_{16}N_2 + 2HCl$. Weiße wachsähnliche Masse. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_6H_{16}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3$. Braungelbe Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_6H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag. Ziemlich schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser.

5. ***2.4-Diamino-2-methyl-pentan, β.δ-Diamino-β-methyl-pentan, α.α.α'-Trimethyl-trimethylendiamin*** $C_6H_{16}N_2 = (CH_3)_2C(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von Diacetonamin-oxim $(CH_3)_2C(NH_2)\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$ mit Natrium und Alkohol (HARRIES, ADAMIANTZ, *B.* **34**, 301), oder mit Natriumamalgam in verd. essigsaurer Lösung (KOHN, *M.* **23**, 14). — Wasserhelle, fischartig riechende, ziemlich bewegliche, etwas rauchende Flüssigkeit (K.). Kp_{12}: 36—41° (H., A.); Kp: 147—155° (K.). Erstarrt an der Luft zu einem Carbamat (K.). Stark basisch (H., A.). Gibt mit Kupfersulfat einen grünen,

mit Silbernitrat einen braunen Niederschlag, beide im Überschuß des Fällungsmittels löslich (K.). — Phosphat. Blätter. F: 187—188°. Zerfällt beim Destillieren in 2-Methyl-pentadien-(1.3) (?) (Bd. I, S. 255), NH_3 und Ammoniumpyrophosphat (H., A.). — $C_6H_{16}N_2 + 2HCl + 3HgCl_2$. Nadeln. F: 181—183°. In siedendem Wasser ziemlich löslich (K.).

δ-Amino-β-methylamino-β-methyl-pentan $C_7H_{18}N_2 = (CH_3)_2C(NH\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Oxim des N-Methyl-diacetonamins $(CH_3)_2C(NH\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$ mit Natrium und Alkohol (KOHN, MORGENSTERN, *M.* **29**, 520). — Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von äußerst intensivem Amingeruch. Kp: 166—167°. Raucht an feuchter Luft. Mit Wasser unter Erwärmung mischbar. Leicht löslich in Alkohol. — Gibt mit Diäthylcarbonat die Verbindung $\begin{array}{c}(CH_3)_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_3\\ CH_3\cdot N\cdot CO\cdot NH\end{array}$ (Syst. No. 3557). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — $C_7H_{18}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3$. Krystallinisch. Zersetzt sich bei ca. 215°, sowie beim Erwärmen mit Wasser. — $C_7H_{18}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Säulen. Zersetzt sich bei ca. 220°. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

β.δ-Diureido-β-methyl-pentan, N.N'-Dicarbaminyl-trimethyl-trimethylendiamin $C_8H_{18}O_2N_4 = (CH_3)_2C(NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus der wäßr. Lösung des salzsauren β.δ-Diamino-β-methyl-pentans durch Kochen mit Silbercyanat (KOHN, *M.* **23**, 17). — Gummiartig erhärtende, kaum krystallinische Masse. — $C_8H_{18}O_2N_4 + 2HNO_3$. Nädelchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 138—140°.

6. ***2.3-Diamino-2.3-dimethyl-butan, β.γ-Diamino-β.γ-dimethyl-butan, Tetramethyläthylen-diamin*** $C_6H_{16}N_2 = (CH_3)_2C(NH_2)\cdot C(NH_2)(CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von 2.3-Dinitro-2.3-dimethyl-butan mit Zinkstaub und Eisessig oder mit Zinn und Salzsäure (BEWAD, *B.* **39**, 1233; B., PIRINSKI, Ж. **38**, 802; *C.* **1907** I, 231). — Hygroskopische Krystallmasse (aus Äther). Riecht aminartig. F: 97—99°. Kp_{740}: 147—149°. Ist sehr flüchtig und sublimiert beim Erwärmen. Sehr leicht löslich in Wasser und Äther. — Bei der Destillation der wäßr. Lösung des salpetrigsauren Salzes entsteht Pinakon, welches in Pinakolin übergeht. — $C_6H_{16}N_2 + 2HCl$. Nadeln (aus Wasser durch Alkohol gefällt). Zersetzt sich bei ca. 310°. Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol. — $C_6H_{16}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3 + 4H_2O$. Strohgelbe Prismen oder Tafeln. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 280°, allmählich bereits bei 100°. Leicht löslich in Wasser und absol. Alkohol. — $C_6H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Nadeln oder Tafeln (aus heißem Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen auf 280°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

7. 1.7-Diamino-heptan, α.η-Diamino-heptan, Heptamethylendiamin $C_7H_{18}N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot[CH_2]_5\cdot CH_2\cdot NH_2$.

B. Aus Azelainsäurediamid und NaOBr (SSOLONINA, Ж. **28**, 562; *Bl.* [3] **16**, 1880). Durch Reduktion von Pimelinsäuredinitril mit Natrium + Alkohol (v. BRAUN, MÜLLER, *B.* **38**, 2206). — Kurze Nadeln (aus Alkohol). F: 28—29°; Kp: 223—225° (Ss.). Das Hydrochlorid verkohlt beim Erhitzen zum größten Teil, zum Teil destilliert es unverändert; bei der Destillation über Natronkalk spaltet es in geringer Menge NH_3 ab (v. B., M., *B.* **39**, 4118). Durch Einw. von Nitrosylchlorid auf Heptamethylendiamin in Äther unter Kühlung entsteht neben anderen Produkten 1.7-Dichlor-heptan (Ss., Ж. **30**, 618; *C.* **1899** I, 26). — $C_7H_{18}N_2 + 2HCl$. Prismen (aus Wasser), Nadeln (aus Alkohol) (Ss., Ж. **28**, 562). Zersetzt sich bei ca. 250° (v. B., M., *B.* **38**, 2206). Leicht löslich in Wasser; schwer in kaltem, leicht in heißem Alkohol (v. B., M.). — Pikrat s. Syst. No. 523. — $C_7H_{18}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3$. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (Ss.). — $C_7H_{18}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe sphäroidale Krystallaggregate (aus Wasser) (Ss.; v. B., M.).

8. Diamine $C_8H_{20}N_2$.

1. ***1.8-Diamino-octan, α.ϑ-Diamino-octan, Oktamethylendiamin*** $C_8H_{20}N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot[CH_2]_6\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Bei 1-stdg. Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Sebacinsäurediamid mit einer Lösung von 2 Mol.-Gew. Brom in 8 Mol.-Gew. Natron (1 Tl. gelöst in 12 Tln. Wasser) auf 30—35° (VAN BREUKELEVEEN, *R.* **13**, 34; LOEBL, *M.* **24**, 393). Durch Erhitzen von Oktamethylen-diurethan (gewonnen durch Erwärmen von Sebacinsäurediazid in Alkohol) mit konz. Salzsäure (STELLER, *J. pr.* [2] **62**, 223, 226). Beim trocknen Erhitzen von α.α'-Diamino-sebacinsäure (NEUBERG, NEIMANN, *H.* **45**, 117). — Plättchen. Riecht intensiv spermaartig (St.). F: 50—52° (v. BR.), 52° (SSOLONINA, Ж. **28**, 564; *Bl.* [3] **16**, 1881). Kp: 240—241° (Ss.), 236—240° (v. BR.); Kp_{760}: 225—226°; Kp_{20}: 130—140° (St.). Flüchtig mit überhitztem Dampf. In Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich, in kaltem Benzol und Ligroin schwer (St.). Zieht begierig CO_2 an (v. BR.). — Beim Erhitzen des salzsauren Oktamethylendiamins entsteht α-Butyl-pyrrolidin (Syst. No. 3044) neben einem Kohlen-

wasserstoff C_8H_{14} (BLAISE, HOUILLON, *C. r.* **142**, 1542). Oktamethylendiamin liefert mit salpetriger Säure Octen-(2)-ol-(8), Oktamethylenglykol und ein isomeres, vermutlich primär-sekundäres Glykol $C_8H_{18}O_2$ (L.). Bei der Einw. von Nitrosylchlorid in Äther unter Kühlung entstehen 1.7-Dichlor-octan und 1.8-Dichlor-octan (SSOLONINA, Ж. **30**, 620; *C.* **1899** I, 26).

$C_8H_{20}N_2 + 2HCl$. Blättchen (aus Wasser), Nädelchen (aus Alkohol) (SSOLONINA, Ж. **28**, 564; *Bl.* [3] **16**, 1881). F: 272—274° (STELLER, *J. pr.* [2] **62**, 226). In Wasser leicht löslich, in Alkohol schwer, in Äther unlöslich (ST.). — Oxalat $C_8H_{20}N_2 + C_2H_2O_4$. Schuppen (aus Wasser). F: 223° (ST.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — $C_8H_{20}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3$. Gelbe Nädelchen (aus verd. Alkohol) (Ss.; ST.). Schmilzt bei 188—189° unter Zers. (ST.). — $C_8H_{20}N_2 + 2HgCl_2$. Farbloser Niederschlag (NEUBERG, NEIMANN, *H.* **45**, 117). — $C_8H_{20}N_2 + 2HCl + 4HgCl_2$. Farrenartige Büschel (aus Wasser). Zersetzt sich bei 189—191°. In Wasser schwer löslich (ST.). — $C_8H_{20}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbes Krystallpulver (NEU., NEI.). Schwärzt sich oberhalb 230° (v. BR., *R.* **13**, 35).

α.ϑ-**Bis-[carbomethoxy-amino]-octan, N.N′-Dicarbomethoxy-oktamethylendiamin, Oktamethylen-diurethylan** $C_{12}H_{24}O_4N_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH_2\cdot[CH_2]_6\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Sebacinsäurediazid (Bd. II, S. 720) durch siedenden Methylalkohol (STELLER, *J. pr.* [2] **62**, 224). — Federartige Aggregate (aus Methylalkohol). F: 114—115°.

α.ϑ-**Bis-[carbäthoxy-amino]-octan, N.N′-Dicarbäthoxy-oktamethylendiamin, Oktamethylen-diurethan** $C_{14}H_{28}O_4N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH_2\cdot[CH_2]_6\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Sebacinsäurediazid durch siedenden absol. Alkohol (ST., *J. pr.* [2] **62**, 223). — Federartige Krystalle (aus Benzol). F: 78—80°.

N.N′-Bis-[ϑ-carbäthoxyamino-octyl]-harnstoff $C_{23}H_{46}O_5N_4 = CO(NH\cdot CH_2\cdot[CH_2]_6\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus feuchtem Sebacinsäurediazid durch siedenden Alkohol (ST., *J. pr.* [2] **62**, 222). — Gallertartige Ausscheidung (aus Benzol-Ligroin). F: 132—133°. In Alkohol und Eisessig löslich, in Ligroin schwer löslich, in Wasser unlöslich.

2. ***2.5-Diamino-2.5-dimethyl-hexan, β.ε-Diamino-β.ε-dimethyl-hexan, ditertiäres Diaminodiisobutyl*** $C_8H_{20}N_2 = (CH_3)_2C(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(NH_2)(CH_3)_2$. *B.* Bei der Reduktion von ditertiärem Dinitrodiisobutyl (Bd. I, S. 163) mit Zinkstaub und Essigsäure (KONOWALOW, *B.* **28**, 1854; Ж. **38**, 117; *C.* **1906** II, 312). — Nach faulenden Blättern riechende Flüssigkeit. Kp_{753}: 186°. D_0^0: 0,8580; $D_0^{14,5}$: 0,8485. $n_D^{14,5}$: 1,45062. — $C_8H_{20}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

3. ***3.4-Diamino-3.4-dimethyl-hexan, γ.δ-Diamino-γ.δ-dimethyl-hexan*** $C_8H_{20}N_2 = C_2H_5\cdot C(CH_3)(NH_2)\cdot C(CH_3)(NH_2)\cdot C_2H_5$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von 3.4-Dinitro-3.4-dimethyl-hexan mit Zinn und Salzsäure in alkoh. Lösung (BEWAD, *B.* **39**, 1237; B., PIRINSKI, Ж. **38**, 807; *C.* **1907** I, 231). — Hydrochlorid. Krystallinisch. Beginnt, bei 240°, sich zu zersetzen, wird bei ca. 270° schwarz und sublimiert teilweise. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $C_8H_{20}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3 + 2H_2O$. Gelbe Nädelchen. F: 198—200° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_8H_{20}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 5H_2O$. Orangerote Nadelbüschel. Zersetzt sich zwischen 230° und 240°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol.

9. Diamine $C_9H_{22}N_2$.

1. ***1.9-Diamino-nonan, α.ι-Diamino-nonan, Enneamethylendiamin*** $C_9H_{22}N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot[CH_2]_7\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion des Azelainsäuredinitrils mit Natrium in alkoh. Lösung (SSOLONINA, Ж. **29**, 411; *C.* **1897** II, 849). — Weiße Krystalle. F: 37° bis 37,5°. Kp: 258—259°. Absorbiert CO_2 und H_2O. Raucht, wenn geschmolzen, an der Luft. — $C_9H_{22}N_2 + 2HCl$. Prismen (aus Wasser), Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in kaltem Alkohol, leicht in heißem. — $C_9H_{22}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Mikrokrystallinisches gelbes Pulver.

α.ι-**Diureido-nonan, N.N′-Dicarbaminyl-enneamethylendiamin, Enneamethylen-diharnstoff** $C_{11}H_{24}O_2N_4 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot[CH_2]_7\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen einer wäßr. Lösung des salzsauren Enneamethylendiamins mit überschüssigem KCNO (Ss., Ж. **29**, 414; *C.* **1897** II, 849). — Weiße Nadeln. F: 189—190°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, leichter in heißem.

2. ***2.6-Diamino-2.6-dimethyl-heptan, β.ζ-Diamino-β.ζ-dimethyl-heptan, ditertiäres Diamino-isobutylisoamyl*** $C_9H_{22}N_2 = (CH_3)_2C(NH_2)\cdot[CH_2]_3\cdot C(NH_2)(CH_3)_2$. *B.* Aus ditertiären Dinitroisobutylisoamyl (Bd. I, S. 167) durch Einw. von Zinkstaub und Eisessig (KONOWALOW, Ж. **38**, 122; *C.* **1906** II, 313). — Kp_{749}: 204—206°. D_0^0: 0,8554; $D_0^{24,5}$: 0,8388. $n_D^{24,5}$: 1,44812.

10. Diamine $C_{10}H_{24}N_2$.

1. ***1.10-Diamino-decan, α.κ-Diamino-decan, Dekamethylendiamin*** $C_{10}H_{24}N_2$ $= H_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion einer Lösung von 100 g Sebacinsäuredinitril in 2 kg absol. Alkohol mit 350 g Natrium (PHOOKAN, KRAFFT, *B.* **25**, 2253). Beim Erhitzen von Dekamethylen-diphthalimid (erhältlich aus 1.10-Dijod-decan und Phthalimidkalium) mit rauchender Salzsäure in geschlossenem Rohr auf 180° (v. BRAUN, *B.* **42**, 4551). — F: 61,5° (PH., K.), ca. 60° (v. BRAUN). Kp_{12}: 140° (PH., K.). — Beim Erhitzen des Hydrochlorids entsteht ein Basengemisch, aus dem BLAISE, HOUILLON (*C. r.* **143**, 362) geringe Mengen von α-n-Hexyl-pyrrolidin (Syst. No. 3046) isolierten. PHOOKAN, KRAFFT (*B.* **25**, 2254) erhielten aus dem Basengemisch mittels salpetriger Säure ein Nitrosoderivat $ON \cdot NC_{10}H_{20}$, KRAFFT (*B.* **39**, 2195) erhielt mittels Benzoylchlorids ein Benzoylderivat $C_6H_5 \cdot CO \cdot NC_{10}H_{20}$ (diese Verbindungen s. bei Syst. No. 3046). — $C_{10}H_{24}N_2 + 2\,HCl + PtCl_4$ (PH., K.).

2. ***2.7-Diamino-2.7-dimethyl-octan, β.η-Diamino-β.η-dimethyl-octan, ditertiäres Diaminodiisoamyl*** $C_{10}H_{24}N_2 = (CH_3)_2C(NH_2) \cdot [CH_2]_4 \cdot C(NH_2)(CH_3)_2$. *B.* Bei der Reduktion von ditertiärem Dinitrodiisoamyl (Bd. I, S. 169) mit Zink und Essigsäure (KONOWALOW, *B.* **29**, 2200; Ж. **38**, 138; *C.* **1906** II, 314). — Oktaeder. F: 31°. Kp_{747}: 228,5°. D_0^{28}: 0,8344. Leicht löslich in Wasser. Flüchtig mit Ätherdämpfen. n_D^{28}: 1,44859. — $C_{10}H_{24}N_2 + 2\,HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Tafeln.

11. 1.12-Diamino-dodecan, α.μ-Diamino-dodecan, Dodekamethylen-diamin $C_{12}H_{28}N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion des Dekamethylen-dicarbonsäure-dinitrils mit Natrium in Alkohol (v. BRAUN, *B.* **42**, 4553). Durch Spaltung des (rohen) Dodekamethylen-diphthalimids, das man aus Phthalimidkalium und 1.12-Dijod-dodecan bei 180—190° erhält, mit konz. Salzsäure (v. B.). — Weiß. F: 66—67°. — $C_{12}H_{28}N_2 + 2\,HCl$. Schmilzt nicht bis 250°. Löslich in Wasser und warmem Alkohol. — Chloroplatinat. Zersetzt sich von 225° an. Sehr wenig löslich in heißem Wasser.

2. Diamine $C_nH_{2n+2}N_2$.

1. 1.2-Diamino-äthen, α.β-Diamino-äthylen, Vinylendiamin $C_2H_6N_2 = H_2N \cdot CH:CH \cdot NH_2$.

α.β-Bis-[carbäthoxy-amino]-äthylen, N.N'-Dicarbäthoxy-vinylendiamin, Vinylendiurethan, „Acetylendiurethan" $C_8H_{14}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH:CH \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man säuert die kalte Lösung von 1 Mol.-Gew. Fumarsäuredihydrazid und 1 Mol.-Gew. $NaNO_2$ mit Essigsäure an und kocht das ausgeschiedene Fumarsäurediazid mit viel absol. Alkohol (RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] **52**, 453). — Gelbe Nadeln. F: 220° (Zers.).

2. 1.2-Diamino-propen-(1), α.β-Diamino-α-propylen $C_3H_8N_2 = CH_3 \cdot C(NH_2):CH \cdot NH_2$. Eine Verbindung $C_3H_8N_2$, welche vielleicht als 1.2-Diamino-propen-(1) anzusehen ist, s. bei 4-Oxy-3-amino-2.6-dimethyl-pyridin, Syst. No. 3420.

3. 1.4-Diamino-buten-(2), α.δ-Diamino-β-butylen $C_4H_{10}N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot NH_2$.

α.δ-Bis-[dimethylamino]-β-butylen $C_8H_{18}N_2 = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus festem 1.4-Dibrom-buten-(2) (Bd. I, S. 206) und äther. Dimethylaminlösung (WILLSTÄTTER, v. SCHMÄDEL, *B.* **38**, 1997). — Öl. Kp_{24-25}: 39—40°; Kp_{760}: 166—169° (korr.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — Chloroplatinat. Sechsseitige Prismen. Schwer löslich.

4. Diamine $C_6H_{14}N_2$.

1. ***5.6-Diamino-hexen-(1), ε.ζ-Diamino-α-hexylen*** $C_6H_{14}N_2 = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Stickstoffperoxyd auf Diallyl und Reduktion des flüssigen Reaktionsproduktes mit Sn und HCl (SSIDORENKO, Ж. **36**, 898; *C.* **1904** II, 1024). — Kp: 185—190°. — $C_6H_{14}N_2 + 2\,HCl$. — Oxalat $C_6H_{14}N_2 + C_2H_2O_4$. Nadeln. Unlöslich in Alkohol, Äther. — $C_6H_{14}N_2 + 2\,HCl + PtCl_4$. Hellgelbes Pulver. Unlöslich in Äther, löslich in Alkohol.

2. ***2.5-Diamino-hexen-(3), β.ε-Diamino-γ-hexylen*** $C_6H_{14}N_2 = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH:CH \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$.

β.ε-Bis-[methylamino]-γ-hexylen $C_8H_{18}N_2 = CH_3 \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CH:CH \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Methylamin auf 2.5-Dibrom-hexen-(3) in Methylalkohol (DUDEN, LEMME, *B.* **35**, 1340). — Öl. Kp: 175—176°. D_4^{20}: 0,8424. Mischbar mit Wasser. n_D^{20}: 1,4556. — $C_8H_{18}N_2 + 2HCl$. Tafeln (aus Alkohol + Äther). F: 185—187°. Sehr hygroskopisch. — Pikrat s. Syst. No. 523. — Chloroplatinat. Tafeln. F: 215—217° (Zers.).

C. Triamin.

(Dreiwertiges Amin.)

1.2.3-Triamino-propan, α.β.γ-Triamino-propan $C_3H_{11}N_3 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 1.2.3-Trinitro-propan mit Eisen und Essigsäure (BRACKEBUSCH, *B.* **6**, 1290). Aus α.β.γ-Tris-[carbäthoxy-amino]-propan (s. u.) beim Kochen mit Salzsäure (CURTIUS, HESSE, *J. pr.* [2] **62**, 241). — Glycerinähnliches Öl. Riecht spermaartig (C., H.). Kp_9: 92—93°; Kp: 190° (Zers.) (C., H.). Ziemlich löslich in Wasser (B.). Zieht begierig CO_2 an; ähnelt den Diaminen (C., H.). — $C_3H_{11}N_3 + 3HCl + H_2O$. Treppenförmig angeordnete Tafeln. Sintert bei 100°. F: 250° (Zers.). In Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol und Äther unlöslich (C., H.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — $C_3H_{11}N_3 + 3HCl + AuCl_3$. Prismatische gelbe Krystalle. F: 210—212° (Zers.). In Wasser leicht löslich (C., H.). — $C_3H_{11}N_3 + 3HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 220°. In Wasser ziemlich löslich (C., H.).

β-Amino-α.γ-bis-[dimethylamino]-propan $C_7H_{19}N_3 = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Eingießen der salzsauren Lösung von β-Nitro-α.γ-bis-[dimethylamino]-propan $(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH(NO_2) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ in überschüssige kalte Zinnchlorürlösung (DUDEN, BOCK, REID, *B.* **38**, 2042). — Gelbliches Öl. Kp: 174—175° (korr.). — Chloroaurat. F: 185° (Zers.). — Chloroplatinat. Platten. Zersetzt sich bei 245°.

α.β.γ-Tris-[carbäthoxy-amino]-propan, „Glyceryl-triurethan" $C_{12}H_{23}O_6N_3 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Tricarballylsäuretriazid (Bd. II, S. 817) durch Kochen mit absol. Alkohol (CURTIUS, HESSE, *J. pr.* [2] **62**, 240). — Undeutliche Krystalle (aus Wasser oder Benzol). F: 91—92°. In Alkohol sehr leicht, in Wasser leicht löslich; in Ligroin fast unlöslich.

D. Oxy-amine.

(Verbindungen, die zugleich Alkohole und Amine sind.)

Die Oxyamine mit tertiär gebundenen Stickstoff werden zuweilen mit dem Sammelnamen „Alkine", ihre Säureester mit dem Sammelnamen „Alkeine" belegt (vgl. LADENBURG, *B.* **14**, 1876, 2126 Anm.).

1. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen.

a) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n+2}O$.

1. Aminoderivat des Methanols $CH_4O = CH_3 \cdot OH$.

Aminomethanol, Aminomethylalkohol, Methylolamin $CH_5ON = H_2N \cdot CH_2 \cdot OH$. Abkömmlinge dieses für sich nicht bekannten, einfachsten Oxyamins sind entsprechend dem System dieses Handbuchs (vgl. Bd. I, S. 8 in den „Leitsätzen") als Formaldehyd-Derivate eingeordnet; vgl. z. B.: Bd. I, S. 583; Bd. II, S. 27, 178; Bd. III, S. 59; Bd. IV, S. 54—55.

2. Aminoderivate des Äthanols $C_2H_6O = C_2H_5 \cdot OH$.

2-Amino-äthanol-(1), β-Amino-äthylalkohol, Äthylolamin („Äthanolamin"), **β-Oxy-äthylamin** $C_2H_7ON = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von β-Chlor-äthyl-

alkohol mit wäßr. Ammoniak im geschlossenen Rohr im Wasserbade, neben Bis-[β-oxy-äthyl]-amin und Tris-[β-oxy-äthyl]-amin (WURTZ, *A.* **121**, 228). Bei der Reduktion von β-Nitroäthylalkohol durch Zinn und Salzsäure (HENRY, *B.* **33**, 3169) oder durch Eisen und Essigsäure (H., *R.* **20**, 14). Bei der Reduktion von β-Triazo-äthylalkohol mit Zinnchlorür und verd. Salzsäure (FORSTER, FIERZ, *Soc.* **93**, 1867). Bei anhaltendem Kochen von 1 Mol.-Gew. bromwasserstoffsaurem β-Brom-äthylamin mit einer wäßr. Lösung von 2 Mol.-Gew. Silbernitrat (GABRIEL, *B.* **21**, 2666). Bei 3-stdg. Erhitzen von 10 g [β-Brom-äthyl]-phthalimid mit 14 ccm konz. Schwefelsäure und 28 ccm Wasser auf 200—220° (G., *B.* **21**, 569). Bei der Einw. von Ammoniak auf Äthylenoxyd (Syst. No. 2362), neben Bis-[β-oxy-äthyl]-amin und Tris-[β-oxy-äthyl]-amin (WURTZ, *A.* **121**, 226). Beim Abdampfen von Äthylenimin (Syst. No. 3035) mit Salpetersäure (G., *B.* **21**, 2668). Das Pikrat des β-Oxy-äthylamins (s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523) entsteht beim Umkrystallisieren des μ-Methyl-oxazolidin-Pikrates (Syst. No. 4190) aus Alkohol (KNORR, MATTHES, *B.* **34**, 3488). — *Darst.* Man trägt Äthylenoxyd in überschüssiges konz. Ammoniak unter Kühlung ein und überläßt das Gemisch einige Stunden sich selbst. Die entstandene Lösung von Mono-, Bis- und Tris-[β-oxy-äthyl]-amin trennt man durch Fraktionieren, wobei zunächst Wasser, dann zwischen 103° und 120° eine etwa 4%ige, zwischen 120° und 170° eine etwa 67%ige wäßr. Lösung von β-Oxy-äthylamin, dann von 170° ab (bis etwa 200°) dieses selbst wasserfrei übergeht. Bei der Fortsetzung der Destillation in einem Vakuum von etwa 150 mm gewinnt man in der Fraktion 200—240° das Bis-[β-oxy-äthyl]-amin, zwischen 250° und 280° das Tris-[β-oxy-äthyl]-amin. Durch nochmalige Destillation der betreffenden Fraktionen werden die Basen rein gewonnen (KNORR, *B.* **30**, 910; D. R. P. 97102; *C.* **1898** II, 523). — Farbloses, dickflüssiges, stark basisches Öl von schwachem Geruch. Kp_{757}: 171° (korr.) (K., *B.* **30**, 912). D^{20}: 1,022 (K.). Zieht Wasser und CO_2 an (K.). Wirkt ätzend (K.). Mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältnis mischbar (K.). Sehr wenig löslich in Ligroin, Benzol und Äther (ca. 1 : 100), löslich in Chloroform (K.). Flüchtiger mit Äther- als mit Wasser-Dämpfen (K.). Wird aus der konz. wäßr. Lösung durch KOH nicht abgeschieden (K.). n_α^{20}: 1,4526; n_D^{20}: 1,4539; n_γ^{20}: 1,4661 (K., *B.* **30**, 1492). — Gibt in siedender äther. Lösung in Gegenwart von Pottasche mit Acetaldehyd μ-Methyl-oxazolidin, mit Benzaldehyd μ-Phenyl-oxazolidin (K., M., *B.* **34**, 3487). Analoge Verbindungen entstehen mit Ketonen, z. B. mit Acetylaceton und Acetessigester (K., RÖSSLER, *B.* **36**, 1282). β-Oxy-äthylamin liefert mit CS_2 in Gegenwart von alkoh. Kalilauge μ-Mercapto-thiazolin (Syst. No. 4271) (K., Rö., *B.* **36**, 1281; vgl. ROUX, *A. ch.* [8] **1**, 119).

$C_2H_7ON + HCl$. Krystalle. Schmilzt unterhalb 100° (W., *A.* **121**, 228). — $C_2H_7ON + HBr$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Schmilzt unterhalb 100° (G., *B.* **21**, 570). — $C_2H_7ON + HNO_3$. Flache hygroskopische Krystalle. F: 52—55° (G., *B.* **21**, 2668). — Oxalat. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. 1 Liter Alkohol löst bei 20° 0,5 g (CHANCEL, *C. r.* **128**, 314). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — Pikrolonat s. bei Pikrolonsäure, Syst. No. 3561. — $C_2H_7ON + HCl + AuCl_3$. Optisch zweiaxige Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei ca. 190° nach vorhergehendem Sintern (K., *B.* **30**, 913). — $2C_2H_7ON + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe perlmutterglänzende Blättchen (W., *A.* **121**, 227; K., *B.* **30**, 913). Krystallisiert nach CHANCEL (*C. r.* **128**, 314) auch mit 1 Mol. Wasser.

Äthyl-[β-amino-äthyl]-äther, β-Amino-diäthyläther, β-Äthoxy-äthylamin $C_4H_{11}ON = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von salzsaurem β-Chlor-äthylamin oder bromwasserstoffsaurem β-Brom-äthylamin mit Natriumäthylatlösung auf 150°—160°, neben anderen Produkten (KNORR, *B.* **37**, 3506; K., G. MEYER, *B.* **38**, 3130). Durch Erhitzen von β-Chlor-äthylamin mit Alkohol; Ausbeute gering (K., G. M.). — Flüssigkeit, die aminartig riecht und stark alkalisch reagiert. Kp_{758}: 108° (korr.); D_4^{20}: 0,8512; mischbar mit Wasser, Alkohol, Äther; wird aus konz. wäßr. Lösung durch Ätzkali ausgesalzen; n_D^{20}: 1,4101 (K., G. M.). — $C_4H_{11}ON + HCl$. Blättchen (aus Äther) (K., G. M.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — Pikrolonat s. bei Pikrolonsäure, Syst. No. 3561. — $C_4H_{11}ON + HCl + AuCl_3$. Krystallinisch (K., *B.* **37**, 3506). — $2C_4H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln. F: 192° (Zers.) (K., G. M.).

[β-Amino-äthyl]-acetat, β-Acetoxy-äthylamin $C_4H_9O_2N = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Das Pikrat entsteht beim Kochen von μ-Methyl-oxazolin-Pikrat (Syst. No. 4191) mit Wasser (GABRIEL, *B.* **22**, 2221; G., HEYMANN, *B.* **23**, 2502). — Ist nur in Form seines Pikrates (s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523) bekannt.

Bis-[β-amino-äthyl]-äther, β.β'-Diamino-diäthyläther $C_4H_{12}ON_2 = (H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2)_2O$. *B.* Durch Erhitzen von β.β'-Diphthalimido-diäthyläther mit Eisessig und rauchender Salzsäure auf 140° (GABRIEL, *B.* **38**, 3413). Über Präparate, die vielleicht Diaminodiäthyläther enthalten haben, vgl.: G., *B.* **21**, 567, 570, 574, 1053, 2665; G., STELZNER, *B.* **28**, 2929.

— $\beta.\beta'$-Diamino-diäthyläther ist eine stark alkalisch reagierende Flüssigkeit, die an der Luft raucht. Kp_{750}: 183—184°; mischbar mit Wasser (G., *B.* **38**, 3414). — $C_4H_{12}ON_2+2HCl$. Nadeln (aus Alkohol). Sintert bei 222°, schmilzt bei 226—227° (G., *B.* **38**, 3414). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — $2C_4H_{12}ON_2+2HCl+PtCl_4$. Prismen. Schäumt gegen 230° auf (G., *B.* **38**, 3414).

[β-Amino-äthyl]-schwefelsäure $C_2H_7O_4NS = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot SO_2\cdot OH$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen einer 1%igen Lösung von 1 Mol.-Gew. bromwasserstoffsaurem β-Brom-äthylamin mit 1 Mol.-Gew. Ag_2SO_4 (GABRIEL, *B.* **21**, 2666). Aus Äthylenimin und Schwefelsäure (G., *B.* **21**, 1056). — Monoklin prismatisch (FOCK, *B.* **21**, 2667; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 125).

β-Methylamino-äthylalkohol, Methyl-äthylol-amin, Methyl-[β-oxy-äthyl]-amin $C_3H_9ON = CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus β-Chlor-äthylalkohol und wäßr. Methylamin bei 110° (KNORR, *B.* **22**, 2088). Beim Erhitzen von salzsaurem Methyl-[β-chlor-äthyl]-amin mit Wasser und etwas Salzsäure auf 150° (MARCKWALD, FROBENIUS, *B.* **34**, 3549). Durch Vermischen von Äthylenoxyd mit konz. Methylaminlösung unter starker Kühlung, neben Methyl-bis-[β-oxy-äthyl]-amin (K., MATTHES, *B.* **31**, 1069). Beim Erhitzen von N-Methyl-äthylenimin mit verd. Schwefelsäure (MAR., FRO., *B.* **34**, 3553). Entsteht durch Spaltung von Kodeinon (Syst. No. 4785) (K., *B.* **36**, 3081), sowie von Pseudokodeinon (Syst. No. 4785) mit siedendem Essigsäureanhydrid (K., HÖRLEIN, *B.* **40**, 2037, 3342 Anm. 5). Aus salzsaurem Chloromethylmorphimethin (Syst. No. 4785) durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im Rohr auf 170° (PSCHORR, *B.* **39**, 3135). Durch Spaltung von Thebain (Syst. No. 4786) beim Sieden mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (FREUND, GÖBEL, *B.* **30**, 1364, 1387), sowie beim Behandeln mit Benzoylchlorid bei 0° (PSCHORR, HAAS, *B.* **39**, 18). — Ziemlich dickflüssiges Öl, das stark basisch reagiert und einen an Heringslake erinnernden Geruch besitzt. Kp_{747}: 159° (korr.); D^{20}: 0,937; mit Wasser, Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischbar; n_D^{20}: 1,4385 (K., MAT., *B.* **31**, 1070). Zieht CO_2 und Wasser aus der Luft an (K., MAT., *B.* **31**, 1069). Greift Metalle, Kork und die Haut an (K., MAT., *B.* **31**, 1070). Schwer flüchtig mit Wasserdampf (K., SCHMIDT, *B.* **31**, 1076). $HgCl_2$ fällt aus der wäßr. Lösung einen weißen, in der Wärme orangeroten, Phosphormolybdänsäure einen kanariengelben, und Kaliumwismutjodid einen orangeroten Niederschlag, der noch in der Verdünnung 1 : 20000 sichtbar ist (K., MAT., *B.* **31**, 1070). — Bewirkt geringe Blutdrucksteigerung (DAKIN, *C.* **1905 II**, 1458). — Hydrochlorid. Zerfließliches Krystallpulver (K., MAT., *B.* **31**, 1070). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — $C_3H_9ON + HCl + AuCl_3$ (K., *B.* **22**, 2088). Prismen. F: 145—146°; ziemlich leicht löslich in Wasser (K., MAT., *B.* **31**, 1070). — $2C_3H_9ON + 2HCl + PtCl_4$. Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 125°—130° (K., MAT., *B.* **31**, 1071).

β-Methylamino-diäthyläther, Methyl-[β-äthoxy-äthyl]-amin $C_5H_{13}ON = CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von salzsaurem Methyl-[β-chlor-äthyl]-amin oder bromwasserstoffsaurem Methyl-[β-brom-äthyl]-amin mit alkoh. Natriumäthylatlösung auf 160°, neben N-Methyl-äthylenimin und N.N'-Dimethyl-piperazin (KNORR, G. MEYER, *B.* **38**, 3133). — *Darst.* Durch 4- bis 5-stdg. Erhitzen von salzsaurem Methyl-[β-chlor-äthyl]-amin oder bromwasserstoffsaurem Methyl-[β-brom-äthyl]-amin mit der 4- bis 5-fachen Menge absol. Alkohol auf 160° (K., G. M., *B.* **38**, 3133). — Flüssigkeit von Aminbasengeruch und alkal. Reaktion. Kp_{744}: 114—115° (korr.). D_4^{20}: 0,8363. n_D^{20}: 1,4147. — Pikrat s. Syst. No. 523. — Pikrolonat s. Syst. No. 3561. — $C_5H_{13}ON + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. F: 127°. — $2C_5H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln. F: 208° (Zers.).

β-Dimethylamino-äthylalkohol, Dimethyl-[β-oxy-äthyl]-amin $C_4H_{11}ON = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Dimethylamin und β-Chlor-äthylalkohol (LADENBURG, *B.* **14**, 2408). Beim Kochen von salzsaurem Dimethyl-[β-chlor-äthyl]-amin mit wäßr. Kalilauge, neben Tetramethyl-äthylendiamin (KNORR, *B.* **37**, 3509). Durch 40-stdg. Erhitzen von je 10 g Dimethylamin und Äthylenoxyd auf 150° (K., MATTHES, *B.* **34**, 3482). Aus äquimolekularen Mengen Äthylenoxyd und Dimethylamin in kalter verd. wäßr. Lösung (K., *B.* **37**, 3508; vgl. K., M., *B.* **34**, 3483). Bei der Destillation von N.N'-Dimethyl-piperazin-bis-jodmethylat (Syst. No. 3460) mit wäßr. Kalilauge, neben Tetramethyl-äthylendiamin (K., *B.* **37**, 3518). Man behandelt N-Methyl-morpholin-jodmethylat (Syst. No. 4190) in Wasser mit Silberoxyd und dampft die erhaltene Lösung ein (K., *B.* **22**, 2092). Das O-Acetat (S. 277) entsteht bei Erhitzen von α-Methylmorphimethin (Syst. No. 4785) mit Essigsäureanhydrid auf 160—190°; man verseift das Acetat durch Eindampfen mit Salzsäure auf dem Wasserbade (K., *B.* **22**, 1114). Entsteht neben Tetramethyläthylendiamin, wenn man auf α-Methylmorphimethin bei etwa 180° Chlorwasserstoff einwirken läßt und das hierbei entstehende (aber nicht isolierte) Dimethyl-[β-chlor-äthyl]-amin mit 33%iger Natronlauge

kocht (K., *B.* **37**, 3496). Beim Erhitzen von Oxy-methylmorphimethin (Syst. No. 4785) mit Essigsäureanhydrid auf 160—190° (K., SCHNEIDER, *B.* **39**, 1419). Beim Kochen von Chlor-methylmorphimethin (Syst. No. 4785) mit Essigsäureanhydrid, neben Tetramethyläthylendiamin (PSCHORR, *B.* **39**, 3136). Neben Acetylthebaol bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf Thebainjodmethylat (Syst. No. 4786) (FREUND, GÖBEL, *B.* **30**, 1388). Beim Erhitzen von Methylthebainonmethin (Syst. No. 4786) mit Essigsäureanhydrid auf 170° bis 180° (K., PSCHORR, *B.* **38**, 3177). — Flüssig. Kp_{758}: 135° (korr.); D_4^{20}: 0,8866; n_D^{20}: 1,43 (K., M., *B.* **34**, 3483). — Pikrat s. Syst. No. 523. — Pikrolonat s. Syst. No. 3561. — $C_4H_{11}ON + AuCl_3 + HCl$. Nadeln (L., *B.* **14**, 2408). F: 195° (F., G., *B.* **30**, 1388), ca. 198° (K., *B.* **22**, 2092). Schwer löslich in kaltem Wasser (L.). — $2C_4H_{11}ON + PtCl_4 + 2HCl$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser (L., *B.* **14**, 2409).

β-Dimethylamino-diäthyläther, Dimethyl-[β-äthoxy-äthyl]-amin $C_6H_{15}ON = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von β-Jod-diäthyläther mit 33°/₀iger Dimethylaminlösung auf 150° (KNORR, *B.* **37**, 3504). Durch Erhitzen von salzsaurem Dimethyl-[β-chlor-äthyl]-amin mit Natriumäthylat in Alkohol auf 150—160°, neben anderen Produkten (K., *B.* **37**, 3505). Beim Erhitzen von Kodeinjodmethylat (Syst. No. 4784) mit Natriumäthylatlösung im geschlossenen Rohr auf 150°, neben anderen Produkten (K., *B.* **37**, 3497). Beim Erhitzen von α- oder β-Methylmorphimethin (Syst. No. 4785) mit Natriumäthylatlösung auf 150°, neben anderen Produkten (K., *B.* **37**, 3497). Durch Erhitzen von Kodeinonjodmethylat (Syst. No. 4785) mit Alkohol auf 160—165° (K., *B.* **37**, 3501). Durch Erhitzen von Pseudokodeinonjodmethylat (Syst. No. 4785) mit Alkohol auf 160—170°, neben anderen Produkten (K., HÖRLEIN, *B.* **40**, 2039, 3342 Anm. 5, 3350). Durch Erhitzen von Thebainjodmethylat (Syst. No. 4786) mit Alkohol auf 160—165°, neben Thebaol (K., *B.* **37**, 3500). — Flüssig. Kp_{750}: 120—121; D^{20}: 0,806; n_D^{20}: 1,406 (K., *B.* **37**, 3497). — $C_6H_{15}ON + AuCl_3 + HCl$. Spieße (aus Wasser). F: 85—90°. Ziemlich löslich in heißem Wasser (K., *B.* **37**, 3498).

[β-Dimethylamino-äthyl]-vinyl-äther, Dimethyl-[β-vinyloxy-äthyl]-amin $C_6H_{13}ON = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH{:}CH_2$. *B.* Durch Eindampfen der wäßr. Lösung des N-Methyl-morpholin-hydroxymethylats (Syst. No. 4190), neben Acetaldehyd und Dimethylaminoäthylalkohol (KNORR, MATTHES, *B.* **32**, 738). — Leicht bewegliche Flüssigkeit. Sehr leicht flüchtig mit Wasser- und Ätherdämpfen; Kp_{740}: 124° (korr.); D^{20}: 0,8304; n_D^{20}: 1,4235; mit Wasser, Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischbar (K., M.). Die wäßr. Lösung reagiert stark alkal. und gibt mit Alkaloidreagenzien meist schwer lösliche Niederschläge (K., M.). — Wird durch Säuren leicht in Acetaldehyd und β-[Dimethylamino]-äthylalkohol gespalten (K., HÖRLEIN, *B.* **39**, 1410 Anm. 2). — Hydrochlorid. Nadeln. Hygroskopisch (K., M.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — Pikrolonat s. bei Pikrolonsäure, Syst. No. 3561. — $C_6H_{13}ON + HCl + AuCl_3$. Hellgelbe Nadeln. Schwer löslich (K., M.). — $2C_6H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$. Blaßroter Niederschlag. In Wasser leicht löslich (K., M.).

[β-Dimethylamino-äthyl]-acetat, Dimethyl-[β-acetoxy-äthyl]-amin $C_6H_{13}O_2N = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Dimethyl-[β-oxy-äthyl]-amin und Acetylchlorid in Äther (KNORR, *B.* **22**, 1115). Beim Erhitzen von α-Methylmorphimethin (Syst. No. 4785) mit Essigsäureanhydrid auf 160—190° (K., *B.* **22**, 1114). — Nur in Form von Salzen bekannt. Zerfällt beim Abdampfen mit Salzsäure in Essigsäure und Dimethyl-[β-oxy-äthyl]-amin. — $C_6H_{13}O_2N + HCl$. — $C_6H_{13}O_2N + HCl + AuCl_3$. Blättchen (aus Wasser).

Trimethyl-[β-oxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd, Cholin [Amanitin, Bilineurin, Sinkalin, Fagin. Wurde von LIEBREICH (*A.* **134**, 35) „Neurin" genannt] $C_5H_{15}O_2N = (CH_3)_3\cdot N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. Zur Konstitution vgl. BAEYER, *A.* **140**, 306; **142**, 322; WURTZ, *A. Spl.* **6**, 116, 197.

V. Cholin ist in den Pflanzen sehr verbreitet (vgl. STRUVE, *A.* **330**, 374) und findet sich in ihnen teils frei, teils gebunden in Form der Phospholipoide (vgl. CZAPEK, Biochemie der Pflanzen, 2. Aufl., Bd. I [Jena 1913], S. 767). Es wurde gefunden: Im Mutterkorn (BRIEGER, *H.* **11**, 184; KRAFT, *Ar.* **244**, 352). Im Steinpilz (Boletus edulis) (POLSTORFF, *C.* **1909** II, 2016). Im Hexenschwamm (Boletus luridus) (BÖHM, *A. Pth.* **19**, 60). Im Pfefferling (Cantharellus cibarius) (POL., *C.* **1909** II, 2014). Im Fliegenschwamm (Agaricus muscarius L.), neben Muscarin (HARNACK, *J.* **1876**, 803; ZELLNER, *M.* **27**, 283). Im Pantherschwamm (Amanita pantherina, Agaricus pantherinus) (BÖHM, *A. Pth.* **19**, 78). Im Champignon (Agaricus campestris) (POL., *C.* **1909** II, 2015). In der Steinmorchel (Helvella esculenta) (BÖ., *A. Pth.* **19**, 87). Im Keime des Weizenkornes (E. SCHULZE, FRANKFURT, *B.* **26**, 2151; E. SCHU., *L. V. St.* **46**, 49). In Malzkeimen (E. SCHU., FR., *B.* **26**, 2151; E. SCHU., *L. V. St.* **46**, 66). In dem Samen von Areca Catechu (JAHNS, *B.* **23**, 2973). In den Fruchtkernen von Elais guineensis (E. SCHU., *L. V. St.* **46**, 54). In den Samenkernen von Cocos nucifera (E. SCHU., *L. V. St.* **46**, 54). In dem Rhizom von Acorus calamus (KUNZ, *Ar.* **226**, 531). Im Samen von Fagus silvatica (HERBERGER, *Berzelius' Jahresberichte* **12**, 273; BÖ., *Ar.* **222**,

159). Im Hopfen und daher auch im Bier (GRIESS, HARROW, *B.* **18**, 717). In Samen von Cannabis sativa (E. SCHU., FR., *B.* **27**, 770; E. SCHU., *L. V. St.* **46**, 45). In dem Kraut von Cochlearia officinalis (JA., *Ar.* **235**, 156). In Capsella bursa pastoris (JA., *Ar.* **235**, 156). In etiolierten Lupinenkeimlingen (E. SCHU., *H.* **11**, 365; *L. V. St.* **46**, 61, 62). Im Samen von Trigonella foenum graecum (JA., *B.* **18**, 2520). In den Blättern und Zweigen von Melilotus officinalis (JA., *Ar.* **235**, 153). Im Samen von Robina Pseudoacacia (JA., *Ar.* **235**, 156). Im Samen von Arachis hypogaea (E. SCHU., *L. V. St.* **46**, 51). In Vicia sativa, und zwar im Samen (E. SCHU., *B.* **22**, 1827; *H.* **15**, 143; *L. V. St.* **46**, 38), in jungen grünen Pflanzen (E. SCHU., *L. V. St.* **46**, 383), und in etiolierten Keimlingen (E. SCHU., *H.* **17**, 193; *L. V. St.* **46**, 65). Im Samen von Ervum Lens (JA., *Ar.* **225**, 483). In dem Samen von Lathyrus sativa (JA., *Ar.* **235**, 156). In dem Samen von Lathyrus Cicera (JA., *Ar.* **235**, 156). In dem Samen von Pisum sativum (E. SCHU., *L. V. St.* **46**, 40). In den Keimlingen von Soja hispida (E. SCHU., *H.* **12**, 405). In den Blättern von Ilex paraguariensis (KUNZ-KRAUSE, *Ar.* **231**, 622). In den Früchten von Paullinia sorbilis Mart (POL., *C.* **1909** II, 2015). Im Weinstock und im Rebensaft; findet sich daher auch im Wein, Kognak und im rohen Weinstein (STRUVE, *Fr.* **41**, 544). Im Samen von Gossypium herbaceum (BÖHM, *J. pr.* [2] **30**; 37; *Ar.* **222**, 159). In den Blüten von Malva silvestris (JA., *Ar.* **235**, 156). Im Samen von Theobroma Cacao (POL., *C.* **1909** II, 2015). In den Blättern des Teestrauches (Thea chinensis) (POL., *C.* **1909** II, 2014). In den Früchten von Pimpinella anisum (JA., *Ar.* **235**, 156). Im Samen von Strophantus hispidus (THOMS, *B.* **31**, 271). In der Wurzelrinde von Strophantus hispidus (KARSTEN, *C.* **1902** II, 1514). Im Samen von Strophantus Kombé (THOMS, *B.* **31**, 404). In Atropa Belladonna (KUNZ, *Ar.* **223**, 704). In Hyoscyamus niger (KUNZ, *Ar.* **223**, 705). In der Kartoffelknolle (E. SCHU., *L. V. St.* **46**, 55). In den Blättern und im Holz der Fabiana imbricata (KUNZ-KRAUSE, *Ar.* **237**, 9). Im Sesamkuchen (E. SCHU., *L. V. St.* **46**, 53). In den Blättern von Globularia alypum L. (R. TIEMANN, *Ar.* **241**, 306). In der Wurzel von Cephaelis Ipecacuanha (Radix Ipecacuanhae) (KUNZ, *Ar.* **225**, 464). In der Rinde von Sambucus nigra (JA., *Ar.* **235**, 156). In etiolierten Kürbiskeimlingen (E. SCHU., *H.* **11**, 365). Im Kraute von Spilanthes oleracea Jacq. (GERBER, *Ar.* **241**, 289) In dem Kraute von Achillea millefolium L. (JA., *Ar.* **235**, 156). In den Blütenköpfchen von Matricaria chamomilla (JA., *Ar.* **235**, 156). In den Blütenköpfchen von Artemisia Cina (Wurmsamen) (JA., *B.* **26**, 1493).

Cholin findet sich in den tierischen Geweben und Organen (vgl. STRUVE, *A.* **330**, 374; GAUTRELET, *C. r.* **148**, 995); es bildet einen Bestandteil des Moleküls der Lecithine (vgl. darüber z. B. MEYER-JACOBSON, Lehrbuch der organischen Chemie, 2. Aufl. [Leipzig 1913], Bd. I, Tl. II, S. 152, 273). Es wurde gefunden: Im wäßr. Extrakte des Gehirns (GULEWITSCH, *H.* **27**, 81. In der Cerebrospinalflüssigkeit bei Erkrankungen des Nervensystems (DONATH, *H.* **39**, 526; **42**, 563; ROSENHEIM, *C.* **1907** II, 927; vgl. MANSFELD, *H.* **42**, 157). In der Rinde der Nebenniere (LOHMANN, *C.* **1907** II, 259; vgl. MARINO-ZUCO, *G.* **18**, 199). In Thymus, Milz und Lymphdrüsen (SCHWARZ, LEDERER, *C.* **1908** II, 1191). In der Galle von Rindern und Schweinen (STRECKER, *A.* **123**, 353). Im Blutserum (LETSCHE, *H.* **53**, 54, 74; vgl. MARINO-ZUCO, MARTINI, *G.* **25** I, 103. Im Sperma (FLORENCE, *C.* **1897** II, 1161; BOCARIUS, *H.* **34**, 339). — Bildung von Cholin aus tierischen Materien s. u.

Bildung des Trimethyl-[β-oxy-äthyl]-ammoniumhydroxyds bezw. seiner Salze. Aus Trimethylamin und β-Chlor-äthylalkohol im geschlossenen Rohr im Wasserbade (WURTZ, *A. Spl.* **6**, 117). Aus Äthylenoxyd durch eine konz. wäßr. Lösung von Trimethylamin bei gewöhnlicher Temp. (WURTZ, *A. Spl.* **6**, 201). Bei 4-stdg. Erhitzen der wäßr. Lösung von Trimethyl-[β-brom-äthyl]-ammoniumbromid auf 160° (KRÜGER, BERGELL, *B.* **36**, 2903). Aus Trimethyl-[β-brom-äthyl]-ammoniumbromid mit alkoh. Kalilauge bei 120° (LUCIUS, *Ar.* **245**, 248). Bei mehrtägigem Kochen einer wäßr. Lösung von Trimethyl-[β-brom-äthyl]-ammoniumnitrat mit Silbernitratlösung (BODE, *A.* **267**, 272). — Beim Erhitzen von Sinapinrhodanid (Syst. No. **1141**) mit Barytwasser (V. BABO, HIRSCHBRUNN, *A.* **84**, 22; CLAUS, KEESÉ, *Z.* **1868**, 46). Durch Hydrolyse von Lecithin (Syst. No. 4807 a) mittels 10%iger Schwefelsäure (MORUZZI, *H.* **55**, 352; vgl. J. D. RIEDEL, Akt.-Ges., D. R. P. 193449; *C.* **1908** I, 1003). Durch Hydrolyse von Lecithin mit Barytlösung (MAC LEAN, *H.* **55**, 360). Beim Faulen von Lecithin (CORIAT, *C.* **1905** I, 223). Bei der Spaltung des Cephalins (Syst. No. 4807 a) mit verd. Salzsäure (COUSIN, *C.* **1907** I, 1276). Bei der Einw. des Bacillus fluorescens liquefaciens auf Gelatine, neben anderen Produkten (EMMERLING, REISER, *B.* **35**, 701). Bei der Selbstverdauung der Hefe (KUTSCHER, LOHMANN, *H.* **39**, 314). Bei der Fäulnis und Autolyse von Hirngewebe (CORIAT, *C.* **1905** I, 223). Beim Kochen von Gehirnsubstanz („Protagon", Syst. No. 4870) mit konz. Barytwasser (LIEBREICH, *A.* **134**, 29; *B.* **2**, 12; BAEYER, *A.* **140**, 306; **142**, 322). Beim Kochen von Galle mit Barytwasser (STRECKER, *A.* **123**, 358; DYBKOWSKY, *J. pr.* [1] **100**, 156; *Z.* **1867**, 384). Bei der Selbstverdauung des Pankreas (KUTSCHER, LOHMANN, *H.* **39**, 159; **44**, 382). Beim Reifen des Käses (WINTERSTEIN, *H.* **41**, 486). Bei der Gärung von Fischen; findet sich daher in dem sogenannten Gärfisch (MÖRNER, *H.* **22**, 520) und in der Heringslake (BOCKLISCH, *B.* **18**, 1923). Entsteht bei

der Verwesung von Leichen und findet sich daher in den inneren Organen (Lunge, Herz, Leber usw.) derselben (Brieger, *B.* **17**, 2741). Beim Faulen von Pferdefleisch (Gulewitsch, *H.* **20**, 287).

Darst. Man zieht das Gelbe von 24 Eiern zweimal mit $1^1/_2$ Liter Äther und den unlöslichen Rückstand zweimal mit heißem Alkohol aus. Man kocht den Verdampfungsrückstand der alkoh. und äther. Lösungen mit methylalkoh. Barytlösung (50 g Bariumhydroxyd in einem Liter Methylalkohol) auf dem Wasserbade, entfernt den Überschuß des Bariumhydroxyds durch Einleiten von CO_2, filtriert, dampft das Filtrat ein und nimmt den Rückstand mit Wasser auf. Die so erhaltene wäßr. Lösung wird filtriert und eingedampft, worauf man den Rückstand mit Alkohol aufnimmt, filtriert und die alkoh. Lösung mit alkoh. Quecksilberchloridlösung fällt. Man filtriert den Niederschlag ab, wäscht ihn, löst ihn in heißem Wasser, leitet H_2S in die Lösung, filtriert von Schwefelquecksilber ab und dampft das Filtrat ein. Der Rückstand wird mit verd. Salzsäure abgedampft und wieder in Alkohol aufgenommen. Man verdunstet den Alkohol, löst den Rückstand in Wasser und fällt das Cholin mit alkoh. Cadmiumchloridlösung (F. W. Schmidt, *H.* **53**, 428; vgl. Diakonow, *J.* **1867**, 776; **1868**, 730). — Über die Darst. aus Pflanzen s.: Staněk, *H.* **48**, 334; *C.* **1907** I, 1078; E. Schulze, *H.* **60**, 155.

Physikalische Eigenschaften und chemisches Verhalten. Cholin bildet nach Jahns (*B.* **18**, 2520) einen stark alkal. reagierenden Sirup, der nicht krystallisiert, nach v. Babo und Hirschbrunn (*A.* **84**, 23) eine sehr zerfließliche Krystallmasse (vgl. Gulewitsch, *H.* **24**, 514). Sehr leicht löslich in Wasser und absol. Alkohol, unlöslich in Äther (Gulewitsch, *H.* **24**, 517). Wird durch Chloroform der wäßr. Lösung nicht entzogen (Kunz, *Ar.* **223**, 706; vgl. Marino-Zuco, *G.* **13**, 441). Elektrocapillare Funktion: Gouy, *A. ch.* [8] **9**, 84. Zieht an der Luft begierig Kohlensäure an und geht in das Carbonat über (Gulewitsch, *H.* **24**, 517).

Cholin gibt bei gemäßigter Oxydation Betain (Liebreich, *B.* **2**, 13). Dampft man das Platinchloriddoppelsalz des Cholins mit Salpetersäure von der Dichte **1,4** auf dem Wasserbade ein und verjagt die Salpetersäure möglichst vollständig durch vorsichtiges Erhitzen über freier Flamme, so erhält man das Platinchloriddoppelsalz des „Cholin-Muscarins" (S. 280) und das Platinchloriddoppelsalz des Cholin-salpetrigsäureesters (S. 281) (Nothnagel, *Ar.* **232**, 284; vgl. Schmiedeberg, Harnack, *J.* **1876**, 804). Nur das letztgenannte Salz entsteht, wenn man auf salzsaures Cholin Salpetersäure (D: 1,4) bei gewöhnlicher Temp. einwirken läßt und zu der erhaltenen Lösung Platinchlorid hinzugibt (E. Schmidt, *A.* **337**, 57). — Salzsaures Cholin gibt beim Kochen mit $POCl_3$ Trimethyl-[β-chlor-äthyl]-ammoniumchlorid (E. Schm., *A.* **337**, 56). Es wird von Brom bei gewöhnlicher Temp. oder bei 100° wenig oder gar nicht angegriffen, gibt aber beim Erhitzen mit Brom im geschlossenen Rohr auf 120—130° Trimethyl-[β-brom-äthyl]-ammoniumbromid (E. Schm., *A.* **337**, 52). Beim Erhitzen mit konz. Jodwasserstoffsäure und etwas rotem Phosphor im geschlossenen Rohr auf 120—150° entsteht Trimethyl-[β-jod-äthyl]-ammoniumjodid (Baeyer, *A.* **140**, 309). Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure entsteht die Verbindung $(CH_3)_3\overset{|}{N}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot SO_2\cdot \overset{|}{O}$ (E. Schm., *A.* **337**, 54). — Cholin wird beim Kochen seiner verd. wäßr. Lösung nicht merklich zersetzt; es zerfällt beim Kochen seiner konz. wäßr. Lösung unter Bildung von Trimethylamin, Äthylenglykol und wahrscheinlich geringen Mengen Äthylenoxyd (Wurtz, *A. Spl.* **6**, 200; vgl. Gulewitsch, *H.* **24**, 535). Cholin wird in wäßr. Lösung durch Kalilauge oder feuchtes Silberoxyd bei Zimmertemperatur allmählich unter Bildung von Trimethylamin zersetzt (Gul., *H.* **24**, 537). Die gleiche Zers. erfolgt bei der Destillation mit konz. Barytwasser (Nothnagel, *Ar.* **232**, 275). Beim Kochen sehr verd. wäßr. Lösung von Cholin mit Barytwasser erfolgt nur eine unbedeutende oder gar keine Veränderung (Gul., *H.* **24**, 538). Weder bei der Einw. von Salzsäure, noch bei der von Barytwasser oder Natriumalkoholat entsteht aus Cholin Neurin (Gul., *H.* **24**, 540; vgl. Cramer, *C.* **1904** I, 1644). Cholin läßt sich nicht direkt in Alkyläther überführen (E. Schm., *A.* **337**, 58).

Bei der Einw. von Heuaufguß auf Cholin in wäßr. Lösung entsteht eine geringe Menge Neurin (E. Schmidt, *Ar.* **229**, 481). Beim Faulen von Cholin durch Kloakenschlamm entstehen CH_4, CO_2 und NH_3 (Hasebrock, *H.* **12**, 151). Cholin ist eine ausgezeichnete Nährquelle für Pilze (Czapek, *B. Ph. P.* **2**, 561, 562). Abbau des Cholins im Tierkörper: v. Hoesslin, *B. Ph. P.* **8**, 27. — Cholin wirkt bei intravenöser Injektion blutdruckverringernd (Mott, Halliburton, *Proc. Royal Soc. London* **65**, 92; *C.* **1899** II, 61; *Soc.* **80** II, 260; Lohmann, *C.* **1907** II, 418; **1908** I, 1724; Desgrez, Chevalier, *C. r.* **146**, 89; Gautrelet, *C. r.* **148**, 995; vgl. dagegen: Vincent, Cramer, *C.* **1903** II, 1452; Modrakowski, *C.* **1908** II, 1528[1])). Zur krampferregenden Wirkung des Cholins vgl.: Donath, *H.* **39**, 540; **42**, 563; vgl. dagegen Mansfeld, *H.* **42**, 157. Einfluß des Cholins auf die Drüsenausscheidungen: Desgrez, *C. r.* **135**, 52.

---

[1]) Nach dem für die 4. Auflage geltenden Literaturschlußtermin (1. I. 1910) wurde die blutdrucksenkende Wirkung des Cholins von Abderhalden und Müller (*H.* **65**, 420) bestätigt.

Analytisches. Verhalten gegen Alkaloidreagenzien: GULEWITSCH, *H.* **24**, 519. Cholin gibt mit Jodjodkaliumlösung (nach FLORENCE, *C.* **1897** II, 1161) farbige Perjodide (vgl. GRIESS, HARROW, *B.* **18**, 717), die sich zu seinem Nachweis eignen (vgl. STRUVE, *Fr.* **39**, 1; **41**, 544; *A.* **330**, 374). Man erhält, je nachdem ein Überschuß von salzsaurem Cholin oder von Jodjodkalium vorhanden ist, verschiedene Perjodide; fügt man die Jodlösung zu der Cholinlösung, so scheidet sich ein brauner Niederschlag aus, der schnell in ein schwarzes, grünlich schillerndes Öl übergeht und annähernd die Zusammensetzung eines Cholinpentajodids hat; tropft man umgekehrt eine Lösung von salzsaurem Cholin in die Jodjodkaliumlösung, so krystallisiert das grüne Cholinenneajodid (s. u.) aus (STANĚK, *H.* **46**, 280; *C.* **1906** I, 1054). Zum Nachweis des Cholins eignet sich auch die Fällung mit Kaliumwismutjodid (JAHNS, *Ar.* **235**, 151) und zur Charakterisierung sein Goldchlorid- und sein Platinchlorid-Doppelsalz. Mikrochemische Reaktionen: BOLLAND, *M.* **29**, 979.

Trennung von Cholin und Neurin: GULEWITSCH, *H.* **27**, 61.

Nachweis von Cholin im Kognak: STRUVE, *Fr.* **41**, 288; in physiologischen Flüssigkeiten: ROSENHEIM, *C.* **1906** I, 285; **1907** II, 927; DONATH, *C.* **1906** I, 285.

Quantitative Fällung des Cholins mittels Jodjodkaliums als Enneajodid: STANĚK, *H.* **46**, 282; **47**, 83; **48**, 334; **54**, 354; vgl. KIESEL, *H.* **53**, 215. Zur quantitativen Bestimmung von Cholin neben Betain vgl.: STANĚK, *H.* **47**, 84; *H.* **48**, 334; *C.* **1907** I, 1078; E. SCHULZE, *H.* **60**, 168.

Salze des Cholins. Salzsaures Cholin (Cholinchlorid) $C_5H_{14}ON \cdot Cl$ (bei 100°). Lange, sehr zerfließliche Nadeln (aus Alkohol) (NOTHNAGEL, *Ar.* **232**, 263). — $C_5H_{14}ON \cdot Br$. Blätter (aus Äther-Alkohol) (No., *Ar.* **232**, 264). — $C_5H_{14}ON \cdot I$. Nadeln (No., *Ar.* **232**, 265). — Cholinenneajodid. $C_5H_{14}ON \cdot I + 8\,I$. Grüne Nadeln. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in konz. Jodwasserstoffsäure. Verliert an der Luft Jod (STANĚK, *H.* **46**, 281; *C.* **1906** I, 1054). — Salz der Distearoylglycerinphosphorsäure (vgl. Bd. II, S. 383). $C_5H_{14}ON \cdot O \cdot PO(OH) \cdot O \cdot C_3H_5(O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35})_2$. Amorph. Leicht löslich in heißem Alkohol (HUNDESHAGEN, *J. pr.* [2] **28**, 243). — Cholingoldchlorid. $C_5H_{14}ON \cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln oder Prismen (aus Wasser oder Alkohol) (GRIESS, HARROW, *B.* **18**, 718). Triklin-pinakoidal (GULEWITSCH, *Z. Kr.* **32**, 419; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 103). Zeigt keinen konstanten Schmelzpunkt bezw. Zersetzungspunkt; derselbe ist von den Versuchsbedingungen abhängig; es wurden gefunden: 238—239° (CRAMER, *C.* **1904** I, 1644), 241—243° (GULEWITSCH, *H.* **24**, 531), 243—244° (KRÜGER, BERGELL, *B.* **36**, 2903), 244° bis 245° (JAHNS, *B.* **23**, 2974), 245—246° (E. SCHMIDT, *Ar.* **229**, 476), 249° (KR., BE.), 252° bis 253° (E. SCHM.). 1 Tl. Salz löst sich bei 21° in 75,2 Tln. Wasser (GUL., *H.* **24**, 531). Ziemlich löslich in heißem Alkohol (GR., HA., *B.* **18**, 718), unlöslich in Äther (GUL., *H.* **24**, 531). — Cholinzinkchlorid. Prismen. Schwer löslich in kaltem absol. Alkohol (GUL., *H.* **24**, 534). — $C_5H_{14}ON \cdot Cl + CdCl_2$. Krystallinisch (F. W. SCHMIDT, *H.* **53**, 428). — $C_5H_{14}ON \cdot Cl + 6\,HgCl_2$ (GUL., *H.* **20**, 298). Trigonal (GUL., *H.* **24**, 532; *Z. Kr.* **32**, 422; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 102). F: 242—243° (MÖRNER, *H.* **22**, 520), 249—251° (GUL., *H.* **24**, 533). 1 Tl. Salz löst sich bei 24,5° in 56,6 Tln. Wasser (GUL., *H.* **24**, 533). — $2\,C_5H_{14}ON \cdot Cl + PtCl_4$. Ist polymorph. Aus heißem Wasser scheiden sich zunächst rhombische (?) Nadeln aus; diese gehen dann in die monokline Modifikation über, die in großen prismatischen oder tafelförmigen Krystallen erhalten wird (GULEWITSCH, *H.* **24**, 523; *Z. Kr.* **32**, 418; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 105). Aus verd. alkoh. Lösung werden bisweilen reguläre Oktaeder erhalten (E. SCHULZE, *B.* **22**, 1829; *H.* **15**, 149). Zeigt keinen bestimmten Schmelzpunkt bezw. Zersetzungspunkt; derselbe ist von den Versuchsbedingungen (Art des Erhitzens, Weite des Schmelzpunktrohres usw.) abhängig (E. SCHMIDT, *Ar.* **229**, 469); es wurden gefunden: 209° bis 211°, 213—216°, 218° (GUL., *H.* **24**, 528), 225° (JAHNS, *B.* **23**, 2974; *Ar.* **229**, 675 Anm.), 232—233° (E. SCHMIDT, *Ar.* **229**, 469), 233—234° (BODE, *A.* **267**, 272; KRÜGER, BERGELL, *B.* **36**, 2903), 234—235° (LUCIUS, *Ar.* **245**, 248), 240—241° (E. SCHM., *Ar.* **229**, 469). Unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol (GUL., *H.* **24**, 529). — $2\,C_5H_{14}ON \cdot Cl + PtCl_4 + H_2O$. Gelbe Oktaeder (aus verd. Alkohol) (JAHNS, *B.* **23**, 2973).

Verbindung $C_5H_{15}O_3N$ („Cholin-Muscarin"). Konstitution möglicherweise $(CH_3)_3N(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH)_2$. (Vgl. auch den Artikel Trimethyl-äthylal-ammoniumhydroxyd $(CH_3)_3N(OH) \cdot CH_2 \cdot CHO$, S. 309.) Ist chemisch dem Muscarin aus dem Fliegenpilz (Syst. No. 4780) sehr ähnlich, von diesem aber physiologisch verschieden. — *B.* Das Platinchlorid-Doppelsalz wird erhalten, wenn man Cholinplatinchlorid in Salpetersäure von der Dichte 1,4 löst, die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne eindampft und den Rückstand durch vorsichtiges Erwärmen über freier Flamme möglichst von der Salpetersäure befreit (NOTHNAGEL, *B.* **26**, 804; *Ar.* **232**, 284; vgl. SCHMIEDEBERG, HARNACK, *J.* **1876**, 804). Aus dem Platinchlorid-Doppelsalz erhält man das Chlorid durch Umsetzung mit Kaliumchlorid in wäßr. Lösung, Eindampfen der Lösung und Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol (SCH., H.; N.). Die freie Base erhält man durch Behandeln des Chlorids mit feuchtem Silberoxyd (SCH., H.). — Einw. von Essigsäureanhydrid und von Benzoylchlorid auf das Chlorid des Cholin-Muscarins: N., *B.* **26**, 804; *Ar.* **232**, 296, 297. — Cholin-Muscarin wirkt, ebenso wie das Fliegenpilz-

Muscarin lähmend auf das Herz, unterscheidet sich aber von diesem durch eine curareartige Wirkung auf die peripherischen Enden der motorischen Nerven (HANS MEYER, bei NOTHNAGEL, *B.* **26**, 802; *Ar.* **232**, 305 und bei E. SCHMIDT, *A.* **337**, 47; vgl. dazu KOBERT, Lehrbuch der Intoxikationen, Bd. II [Stuttgart 1906], S. 1224). Zur physiologischen Wirkung des Cholin-Muscarins vgl. ferner FÜHNER, *A. Pth.* **59**, 179; *A. Pth.* Suppl.-Bd. **1908**, 208; *A. Pth.* **61**, 283. — Goldchlorid-Doppelsalz $C_5H_{14}O_2N\cdot Cl + AuCl_3$. Hellgelbe Blättchen (aus salzsäurehaltigem Wasser). Beginnt bei 174° zu sintern, schmilzt dann allmählich und zersetzt sich bei etwa 232° (N.). — Platinchlorid-Doppelsalz $2C_5H_{14}O_2N\cdot Cl + PtCl_4 + 2H_2O$. Oktaeder. Schmilzt unscharf bei 240° unter Zers. (N.).

Trimethyl-[β-methoxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd, Cholinmethyläther $C_6H_{17}O_2N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Das Bromid entsteht aus alkoh. Trimethylamin und Methyl-[β-brom-äthyl]-äther, der seinerseits aus Phosphortribromid und dem Monomethyläther des Äthylenglykols entsteht (E. SCHMIDT, *A.* **337**, 59). Das Jodid entsteht aus alkoh. Trimethylamin und Methyl-[β-jod-äthyl]-äther (E. SCH.). — Salze. $C_6H_{16}ON\cdot Br$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol. — $C_6H_{16}ON\cdot I$. Nadeln (aus Alkohol). — $C_6H_{16}ON\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. F: 156°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_6H_{16}ON\cdot Cl + 6HgCl_2$. Krystallrosetten (aus heißem Wasser). F: 205°.

Trimethyl-[β-äthoxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd, Cholinäthyläther $C_7H_{19}O_2N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Das Bromid entsteht aus Äthyl-[β-brom-äthyl]-äther und Trimethylamin in absol. Alkohol (E. SCHMIDT, *A.* **337**, 61). Das Jodid entsteht aus Dimethyl-[β-äthoxy-äthyl]-amin in Alkohol mit Methyljodid (KNORR, *B.* **37**, 3498). — Salze. $C_7H_{18}ON\cdot Br$. Prismen. F: 175° (E. SCH.). Physiologische Wirkung: H. MEYER bei E. SCH., *A.* **337**, 50; *Ar.* **242**, 713. — $C_7H_{18}ON\cdot I$. Prismen. F: 160—165° (K.). — $C_7H_{18}ON\cdot Cl + AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln oder Blätter. F: 140°. Schwer löslich in kaltem Wasser (E. SCH.). — $2C_7H_{18}ON\cdot Cl + PtCl_4$. Rotgelbe Nadeln oder Säulen. F: 243°. Ziemlich schwer löslich in Wasser (E. SCH.).

Trimethyl-[β-vinyloxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd, Cholinvinyläther $C_7H_{17}O_2N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH{:}CH_2$. *B.* Das Jodid entsteht aus Dimethyl-[β-vinyloxy-äthyl]-amin und Methyljodid in Äther (KNORR, MATTHES, *B.* **32**, 740). — Bei der Umsetzung des Jodids in wäßr. Lösung mit Silberoxyd erhält man eine Lösung des Hydroxyds, die beim Eindampfen unter Entwicklung von Trimethylamin und Acetylen braune flockige Polymerisationsprodukte des Divinyläthers abscheidet. — Jodid $C_7H_{16}ON\cdot I$. Derbe Kryställchen (Oktaeder bezw. Kombinationen von Oktaedern mit Rhombendodekaedern) (aus Methylalkohol + Äther).

Trimethyl-[β-acetoxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd, Essigsäureester des Cholins $C_7H_{17}O_3N = (CH_3)_3\cdot N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Das Chlorid entsteht aus Cholinchlorid und Acetylchlorid (BAEYER, *A.* **142**, 325; NOTHNAGEL, *Ar.* **232**, 266). — Salze. $C_7H_{16}O_2N\cdot Cl + AuCl_3$. Prismen oder Nadeln. F: 154—155° (N.). In Wasser schwerer löslich als das entsprechende Cholindoppelsalz (B.). — $2C_7H_{16}O_2N\cdot Cl + PtCl_4$ Hellgelbe Nädelchen (aus Wasser). F: 223—224° (N.).

Milchsäurederivat des Cholins, „Lactocholin" $C_{13}H_{32}O_5N_2 = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(OH)(CH_3)_3$. *B.* Beim Erwärmen von Cholin in Wasser mit 1 Mol.-Gew. Milchsäure auf dem Wasserbade (E. SCHMIDT, *B.* **24** Ref., 967; NOTHNAGEL, *Ar.* **232**, 270). — Chloroplatinat $C_{13}H_{30}O_3N_2Cl_2 + PtCl_4 + 2H_2O$. Säulen. F: 220—221° (N.). Leicht löslich in Wasser, fast gar nicht in Alkohol (E. SCH.).

α-Oxy-isobuttersäure-Derivat des Cholins $C_{14}H_{34}O_5N_2 = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(OH)(CH_3)_3$. *B.* Aus Cholin und α-Oxy-isobuttersäure in Wasser auf dem Wasserbade (NOTHNAGEL, *Ar.* **232**, 271). — Chloroplatinat $C_{14}H_{32}O_3N_2Cl_2 + PtCl_4 + 2H_2O$. F: 221°.

α-Oxy-isovaleriansäure-Derivat des Cholins $C_{15}H_{36}O_5N_2 = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(OH)(CH_3)_3$. *B.* Analog der vorstehenden Verbindung N., *Ar.* **232**, 273). — $C_{15}H_{34}O_3N_2Cl_2 + PtCl_4 + 2H_2O$. Nadeln. F: 223—224°.

Inneres Salz der Cholinschwefelsäure $C_5H_{13}O_4NS = \begin{array}{c}(CH_3)_3N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\\ \dot{O}\text{———————}\dot{S}O_2\end{array}$. *B.* Aus Trimethyl-[β-brom-äthyl]-ammoniumbromid in wäßr. Lösung durch Silbersulfat auf dem Wasserbade (E. SCHMIDT, *A.* **337**, 78). Aus Cholinchlorid mit konz. Schwefelsäure (E. SCH., *A.* **337**, 54). — Blätter (aus verd. Alkohol). Löslich in Wasser mit neutraler Reaktion.

Salpetrigsäureester des Cholins $C_5H_{14}O_3N_2 = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot NO$. *B.* Das Chloroplatinat entsteht neben dem Chloroplatinat des „Cholin-Muscarins", wenn man das Chloroplatinat mit Salpetersäure von der Dichte 1,4 zur Trockne eindampft und den Rückstand durch vorsichtiges Erwärmen über der freien Flamme möglichst vollständig von der Salpetersäure befreit (NOTHNAGEL, *Ar.* **232**, 286). Das Chlorid entsteht beim Stehen

von Cholinchlorid mit der 10-fachen Menge Salpetersäure (D: 1,4) (E. SCHMIDT, *A.* **337**, 57). — Chloroaurat $C_5H_{13}O_2N_2\cdot Cl + AuCl_3$. Hellgelbe Nadeln. F: 234° (E. SCH.), 240° (N.). — Chloroplatinat $2C_5H_{13}O_2N\cdot Cl + PtCl_4$. Rotgelbe Krystalle. F: 235° (E. SCH.).

Salpetersäureester des Cholins $C_5H_{14}O_4N_2 = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot NO_2$. *B.* Das Nitrat entsteht aus Trimethyl-[β-brom-äthyl]-ammoniumbromid und Silbernitrat in siedender alkoh. Lösung (E. SCHMIDT, *A.* **337**, 80). — Chloroaurat $C_5H_{13}O_3N_2\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. F: 133°. Schwer löslich in Wasser. — Chloroplatinat $2C_5H_{13}O_3N_2\cdot Cl + PtCl_4$. Rotgelbe Krystalle. F: 227—228°. Leicht löslich in heißem Wasser.

Lecithine s. Syst. No. 4807a.

β-Äthylamino-äthylalkohol, Äthyl-[β-oxy-äthyl]-amin $C_4H_{11}ON = C_2H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Vermischen von Äthylenoxyd mit konz. Äthylaminlösung unter starkem Kühlen, neben Äthyl-bis-[β-oxy-äthyl]-amin (KNORR, SCHMIDT, *B.* **31**, 1073). — Öl. Kp_{751}: 167—169° (korr.). D_4^{20}: 0,914. n_D^{20}: 1,444. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. Die Dämpfe rauchen stark an der Luft. Zieht CO_2 und Wasser an. Greift Metalle, Kork und die Haut ziemlich stark an. Quecksilberchlorid fällt aus der wäßr. Lösung einen weißen, Phosphormolybdänsäure einen gelben krystallinischen, Kaliumcadmiumjodid einen weißen, noch in der Verdünnung 1 : 2000 sichtbaren, Kaliumwismutjodid einen orangeroten krystallinischen Niederschlag, aus der salpetersauren Lösung der Base dunkelrubinrote glänzende Prismen vom F: 170°. — Hydrochlorid. Glänzende, an der Luft zerfließende Nadeln. — Pikrat s. Syst. No. 523. — Pikrolonat s. Syst. No. 3561. — $C_4H_{11}ON + HCl + AuCl_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 127°. — $2C_4H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Kleine, dunkelorangegelbe, sehr flächenreiche Krystalle (aus Wasser + Alkohol). Schmilzt bei etwa 146°. Sehr hygroskopisch.

β-Diäthylamino-äthylalkohol, Diäthyl-[β-oxy-äthyl]-amin $C_6H_{15}ON = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Diäthylamin und β-Chlor-äthylalkohol (LADENBURG, *B.* **14**, 1878). Bei der Reduktion von Diäthylaminoessigester mit Natrium und Alkohol (GAULT, *C. r.* **145**, 126; *Bl.* [4] **3**, 369). — Schwach riechende Flüssigkeit. Kp: 161° (L.); Kp_{35}: 75° (G.). Mischbar mit Wasser (L.). — Gibt beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im geschlossenen Rohr auf 140—150° Diäthyl-[β-jod-äthyl]-amin (L., *B.* **15**, 1147), beim Erhitzen auf 200° Diäthyl-vinyl-amin (L., *B.* **15**, 1149).

Diäthylmalonsäure-bis-[β-diäthylamino-äthylester] $C_{19}H_{38}O_4N_2 = [(C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O_2C]_2C(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diäthylmalonylchlorid und Diäthyl-[β-oxy-äthyl]-amin unter Kühlung (EINHORN, *A.* **359**, 185). — Gelbes Öl. Im Vakuum nicht destillierbar. — Citronensaures Salz $C_{19}H_{38}O_4N_2 + 2C_6H_8O_7$. Krystalle (aus Alkohol + Aceton).

Triäthyl-[β-oxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_8H_{21}O_2N = (C_2H_5)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erwärmen von β-Chlor-äthylalkohol mit Triäthylamin auf 100° (WURTZ, *A. Spl.* **7**, 88). Neben Triäthylamin bei der Reduktion von Triäthyl-äthylal-ammoniumchlorid (S. 309) mit Natriumamalgam in sehr verd. Schwefelsäure (STOERMER, PRALL, *B.* **30**, 1509). — Salze. $C_8H_{20}ON\cdot Cl$. Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (W.). — $C_8H_{20}ON\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen (aus Wasser). — $2C_8H_{20}ON\cdot Cl + PtCl_4$. Glänzende orangerote Täfelchen. F: 212—216° (Zers.). Löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol (ST., P.).

β-Propylamino-äthylalkohol, Propyl-[β-oxy-äthyl]-amin $C_5H_{13}ON = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Propylamin und Äthylenoxyd in Wasser bei 9° (MATTHES, *A.* **315**, 110). — Ölige, stark basische Flüssigkeit. Kp_{746}: 182° (korr.). D_4^{20}: 0,9005. n_D^{20}: 1,4428. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Zieht aus der Luft begierig Wasser und Kohlensäure an. — Hydrochlorid. Hygroskopische Krystallmasse. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — Pikrolonat s. bei Pikrolonsäure, Syst. No. 3561. — $C_5H_{13}ON + HCl + AuCl_3$. Tafeln (aus Wasser). F: 85°.

β-Dipropylamino-äthylalkohol, Dipropyl-[β-oxy-äthyl]-amin $C_8H_{19}ON = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Dipropylamin und Äthylenoxyd in Wasser bei 9° (MATTHES, *A.* **316**, 312). — Leicht bewegliches, stechend ammoniakalisch riechendes Öl. Kp_{748}: 195—196° (korr.). Etwas flüchtig mit Wasserdampf, sowie beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur. D_4^{20}: 0,8576. Schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Äther. n_D^{20}: 1,4402. — Pikrat s. Syst. No. 523. — Pikrolonat s. Syst. No. 3561.

β-Isopropylamino-äthylalkohol, Isopropyl-[β-oxy-äthyl]-amin $C_5H_{13}ON = (CH_3)_2CH\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Isopropylamin und Äthylenoxyd bei Gegenwart von Wasser (MATTHES, *A.* **315**, 117). — Öl von eigentümlichem Geruch. Die Dämpfe rauchen an der Luft. Kp_{741}: 171° (korr.) D_4^{20}: 0,8970. In jedem Verhältnis in Wasser, Alkohol und Äther löslich. n_D^{20}: 1,4395. Zieht begierig Wasser und Kohlensäure an. Zerstört Kork und greift die Epidermis an. — Hydrochlorid. Hygroskopische Krystallmasse. — Pikrat

s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — Pikrolonat s. bei Pikrolonsäure, Syst. No. 3561. — $2C_5H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$. Schmilzt bei ca. 85°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

β-Butylamino-äthylalkohol, Butyl-[β-oxy-äthyl]-amin $C_6H_{15}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus Butylamin und Äthylenoxyd bei Gegenwart von Wasser (MATTHES, *A.* **315**, 112). — Öl. Kp_{756}: 199—200° (korr.). D_4^{20}: 0,8907. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. n_D^{20}: 1,4437. — Hydrochlorid. Krystallinische hygroskopische Masse. — Pikrat s. Syst. No. 523. — Pikrolonat s. Syst. No. 3561.

β-Isobutylamino-äthylalkohol, Isobutyl-[β-oxy-äthyl]-amin $C_6H_{15}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus Isobutylamin und Äthylenoxyd bei Gegenwart von Wasser (MATTHES, *A.* **315**, 119). — Durchdringend riechendes Öl. Kp_{756}: 190° (korr.). D_4^{20}: 0,8818. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. n_D^{20}: 1,4402. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — Pikrolonat s. bei Pikrolonsäure, Syst. No. 3561.

β-Diisobutylamino-äthylalkohol, Diisobutyl-[β-oxy-äthyl]-amin $C_{10}H_{23}ON = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus Diisobutylamin und Äthylenoxyd in Wasser bei 9° (MATTHES, *A.* **316**, 313). — Durchdringend riechendes Öl. Kp_{754}: 213—214° (korr.). Verflüchtigt sich etwas beim Stehen an der Luft. D_4^{20}: 0,8407. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Ligroin. n_D^{20}: 1,4355. Nimmt aus der Luft Wasser und Kohlensäure auf. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — Pikrolonat s. bei Pikrolonsäure, Syst. No. 3561. — $C_{10}H_{23}ON + HCl + AuCl_3$. Hellgelbe rhombenförmige Krystalle. F: 86—88°. Ziemlich schwer löslich in Wasser und verd. Alkohol.

β-Isoamylamino-äthylalkohol, Isoamyl-[β-oxy-äthyl]-amin $C_7H_{17}ON = C_5H_{11} \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus Isoamylamin und Äthylenoxyd bei Gegenwart von Wasser (MATTHES, *A.* **315**, 120). — Amylalkoholartig riechendes Öl. Kp_{751}: 209—210° (korr.). D_4^{20}: 0,8822. In jedem Verhältnis in Wasser, Alkohol und Äther löslich. n_D^{20}: 1,4447. — Hydrochlorid. Hygroskopische Krystallmasse. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — Pikrolonat s. bei Pikrolonsäure, Syst. No. 3561.

β-Diisoamylamino-äthylalkohol, Diisoamyl-[β-oxy-äthyl]-amin $C_{12}H_{27}ON = (C_5H_{11})_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus Diisoamylamin und Äthylenoxyd bei 150° (MATTHES, *A.* **316**, 315). — Öl. Kp_{748}: 247—248° (korr.). D_4^{20}: 0,8492. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform. n_D^{20}: 1,4435. Wenig flüchtig bei Zimmertemperatur. — Pikrolonat s. bei Pikrolonsäure, Syst. No. 3561.

β-Hexylamino-äthylalkohol, Hexyl-[β-oxy-äthyl]-amin $C_8H_{19}ON = C_6H_{13} \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus Hexylamin (Kp: 119°) und Äthylenoxyd bei Gegenwart von Wasser (MATTHES, *A.* **315**, 114). — Stark riechende Flüssigkeit. Kp_{747}: 231° (korr.). D_4^{20}: 0,8829. Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther. n_D^{20}: 1,4472. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — Pikrolonat s. bei Pikrolonsäure, Syst. No. 3561.

β-n-Heptylamino-äthylalkohol, n-Heptyl-[β-oxy-äthyl]-amin $C_9H_{21}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus n-Heptylamin und Äthylenoxyd bei Gegenwart von Wasser (MATTHES, *A.* **315**, 115). — Strahlig-krystallinische Masse. Schmilzt bei etwa 35°. Kp_{751}: 250—253° (korr.). D_4^{20}: 0,8819. Sehr wenig löslich in kaltem und heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther. n_D^{20}: 1,4510. — Hydrochlorid. Hygroskopische Masse. — Pikrat s. Syst. No. 523. — Pikrolonat s. Syst. No. 3561.

β-Diallylamino-äthylalkohol, Diallyl-[β-oxy-äthyl]-amin $C_8H_{15}ON = (CH_2{:}CH \cdot CH_2)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus Diallylamin und β-Chlor-äthylalkohol (LADENBURG, *B.* **14**, 1879). — Flüssig. Kp: 197°. Schwer löslich in Wasser. Das Platin- und Golddoppelsalz sind leicht löslich in Wasser.

Diäthylol-amin, Bis-[β-oxy-äthyl]-amin, β.β'-Dioxy-diäthylamin $C_4H_{11}O_2N = HN(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_2$. *B.* Bei der Einw. von Ammoniak auf Äthylenoxyd (WURTZ, *A.* **121**, 227) oder auf β-Chlor-äthylalkohol (W., *A.* **121**, 228). Beim Digerieren von bromwasserstoffsaurem β.β'-Dibrom-diäthylamin mit $AgNO_3$-Lösung (GABRIEL, ESCHENBACH, *B.* **30**, 812). — *Darst.* Vgl. β-Amino-äthylalkohol, S. 275. — Prismen, die an feuchter Luft sofort zerfließen; die Dämpfe rauchen stark an feuchter Luft; F: 28°; Kp_{748}: 270° (korr.); Kp_{150}: 217—218° (korr.); mit Wasserdampf nicht flüchtig; D_4^{20}: 1,0966; mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältnisse mischbar; wird aus der konz. wäßr. Lösung durch Kaliumhydroxyd nicht abgeschieden; sehr wenig löslich in Ligroin, Benzol und Äther, leichter in Chloroform (KNORR, *B.* **30**, 916). n_α^{20}: 1,4750; n_D^{20}: 1,4776; n_γ^{20}: 1,4887 (K., *B.* **30**, 1492). Ist eine starke einsäurige Base und wirkt in wäßr. Lösung ätzend (K., *B.* **30**, 916). — Beim Erhitzen mit 70%iger Schwefelsäure auf 160—170° entsteht Morpholin (Syst. No. 4190) (KNORR, *A.* **301**, 1). — $C_4H_{11}O_2N + HNO_3$. Spitze Rhomben (aus absol. Alkohol). F: 69°. Sehr leicht löslich in Wasser und warmem Alkohol; unlöslich in Äther (G., E.). — Pikrat s. bei Pikrin-

säure, Syst. No. 523. — Pikrolonat s. bei Pikrolonsäure, Syst. No. 3561. — $C_4H_{11}O_2N$ + HCl + $AuCl_3$. Nadeln. F: ca. 122° (K., *B.* **30**, 916), 119—120° (G., E.). — $2C_4H_{11}O_2N$ + 2HCl + $PtCl_4$ (WURTZ, *A.* **121**, 227). Prismen mit sechsseitigem Umriß; zersetzt sich unscharf bei 145° (K., *B.* **30**, 921). Beiderseits zugespitzte Nadeln; F: 160—161° (Zers.) (G., E.).

Methyl-bis-[β-oxy-äthyl]-amin $C_5H_{13}O_2N$ = $CH_3\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot OH)_2$. *B.* Beim Erhitzen von β-Chlor-äthylalkohol mit überschüssiger Methylaminlösung auf 100° (MORLEY, *B.* **13**, 222). Aus Methyl-[β-oxy-äthyl]-amin und β-Chlor-äthylalkohol in Wasser bei 120° (KNORR, *B.* **22**, 2088). Durch Vermischen von Äthylenoxyd mit konz. Methylaminlösung unter starker Kühlung, neben Methyl-[β-oxy-äthyl]-amin (KNORR, MATTHES, *B.* **31**, 1071). — Dickes, schwach riechendes Öl. Raucht stark an der Luft. Kp_{747}: 246°—248° (korr.) (K., MA.). Nicht flüchtig mit Wasserdampf (K., *B.* **22**, 2089). D^{20}: 1,0377; mischbar mit Wasser und Alkohol; sehr wenig löslich in Äther; n_D^{20}: 1,4678; zieht CO_2 und Wasser an (K., MA.). — $HgCl_2$ fällt aus der wäßr. Lösung einen weißen, schon bei geringem Erwärmen ziegelroten, Phosphormolybdänsäure einen gelben, Tanninlösung einen weißen und Kaliumwismutjodid einen orangeroten krystallinischen Niederschlag, der noch in der Verdünnung 1 : 10000 sichtbar ist (K., MA.). Greift Metalle und die Haut stark an (K., MA.). Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 160° (K., *B.* **22**, 2090) oder mit 70%iger Schwefelsäure auf 160° entsteht N-Methyl-morpholin (Syst. No. 4190) (K., *A.* **301**, 10). — $C_5H_{13}O_2N$ + HCl. Sehr hygroskopische Krystallmasse (K., MA.). — Pikrat s. Syst. No. 523. — Pikrolonat s. Syst. No. 3561. — $C_5H_{13}O_2N$ + HCl + $AuCl_3$. Schief abgeschnittene Prismen (aus Wasser). F: 101—102° (K., MA.). — $2C_5H_{13}O_2N$ + 2HCl + $PtCl_4$ (Mo., *B.* **13**, 223). Prismen. Sintert bei 145°; zersetzt sich bei 148—150°; sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol (K., MA.).

Dimethyl-bis-[β-oxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_6H_{17}O_3N$ = $(CH_3)_2N(OH)(CH_2\cdot CH_2\cdot OH)_2$. *B.* Das Chlorid entsteht aus β-Chlor-äthylalkohol und Dimethylaminlösung bei 100° (MORLEY, *B.* **13**, 223). Das Chlorid entsteht aus β-Chlor-äthylalkohol und Dimethyl-[β-oxy-äthyl]-amin (KNORR, *B.* **22**, 2089). Das Jodid entsteht aus Methyljodid und Methyl-bis-[β-oxy-äthyl]-amin (K., *B.* **22**, 2089). — Die aus dem Chlorid durch feuchtes Silberoxyd gewonnene freie Base zerfällt beim Eindampfen ihrer wäßr. Lösung unter Bildung von Acetaldehyd und Dimethyl-[β-oxy-äthyl]-amin (K.). — Salze. $C_6H_{16}O_2N\cdot Cl$ + $AuCl_3$. Blättchen. F: 233° (K.). — $2C_6H_{16}O_2N\cdot Cl$ + $PtCl_4$ + H_2O. Gelbe Krystalle. F: 217—218°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (K.).

Äthyl-bis-[β-oxy-äthyl]-amin $C_6H_{15}O_2N$ = $C_2H_5\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot OH)_2$. *B.* Durch Vermischen von Äthylenoxyd mit konz. Äthylaminlösung unter starker Kühlung, neben Äthyl-[β-oxy-äthyl]-amin (KNORR, SCHMIDT, *B.* **31**, 1074). — Gelbliches Öl. Raucht stark an der Luft. Kp_{750}: 251—252° (korr.); mit Wasserdampf nicht flüchtig; D_4^{20}: 1,0135; leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Äther; n_D^{20}: 1,4663 (K., S.). Zieht begierig Wasser und CO_2 an (K., S.). — Greift die Haut und Metalle stark an (K., S.). $HgCl_2$ gibt in der wäßr. Lösung eine weiße, in der Wärme rotbraune, Phosphormolybdänsäure eine gelbliche krystallinische, Kaliumcadmiumjodid und Tannin weiße Fällungen, während Kaliumwismutjodid noch in der Verdünnung von 1 : 1000 einen orangeroten Niederschlag bewirkt und aus der salpetersauren Lösung der Base ein ziegelrotes Pulver vom Schmelzpunkt 154—156° ausscheidet (K., S.). Beim Erhitzen mit 70%iger Schwefelsäure auf 160° entsteht N-Äthyl-morpholin (Syst. No. 4190) (K., *A.* **301**, 14). — Hydrochlorid. Eisblumenartige Blättchen (aus sehr konz. Lösung), die an der Luft zerfließen (K., S.). — Pikrat s. Syst. No. 523. — $C_6H_{15}O_2N$ + HCl + $AuCl_3$. Hellorangegelbe Prismen. Schmilzt nach vorhergehendem Sintern bei 81°. Leicht löslich in heißem Wasser (K., S.). — $2C_6H_{15}O_2N$ + 2HCl + $PtCl_4$ + H_2O. Orangegelbe flache Prismen oder radialfaserige seideglänzende Nädelchen (aus konz. wäßr. Lösung). Schmilzt wasserhaltig bei 49—50°, wasserfrei bei 108—110°. Sehr hygroskopisch (K., S.).

Diäthyl-bis-[β-oxy-äthyl]-ammoniumjodid $C_8H_{20}O_2NI$ = $(C_2H_5)_2NI(CH_2\cdot CH_2\cdot OH)_2$. *B.* Aus Äthyljodid und Äthyl-bis-[β-oxy-äthyl]-amin (KNORR, SCHMIDT, *B.* **31**, 1076). — Schuppen. F: 212—214°.

Propyl-bis-[β-oxy-äthyl]-amin $C_7H_{17}O_2N$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot OH)_2$. *B.* Aus Propylamin und Äthylenoxyd bei Gegenwart von Wasser (MATTHES, *A.* **315**, 127). — Dickflüssiges, eigentümlich riechendes Öl. Seine Dämpfe rauchen stark an der Luft. Kp_{753}: 262—264° (korr.); Kp_{150}: 202—204° (korr.). D_4^{20}: 0,9854. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Wasser. n_D^{20}: 1,4624. Zieht an der Luft begierig Wasser und Kohlensäure an. Greift Kork und Epidermis an. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — Pikrolonat s. bei Pikrolonsäure, Syst. No. 3561.

Isopropyl-bis-[β-oxy-äthyl]-amin $C_7H_{17}O_2N$ = $(CH_3)_2CH\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot OH)_2$. *B.* Aus Isopropylamin und Äthylenoxyd bei Gegenwart von Wasser (MATTHES, *A.* **315**, 132). — Öl. Kp_{741}: 261° (korr.) (geringe Zers.); Kp_{150}: 200° (korr.). D_4^{20}: 0,9859. Mit Wasser,

Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischbar. n_D^{20}: 1,4620. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — Pikrolonat s. bei Pikrolonsäure, Syst. No. 3561.

Butyl-bis-[β-oxy-äthyl]-amin $C_8H_{19}O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot OH)_2$. *B.* Aus Butylamin und Äthylenoxyd bei Gegenwart von Wasser (MATTHES, *A.* **315**, 128). — Flüssig. Kp_{741}: 273—275° (korr.) (geringe Zers.); Kp_{150}: 214° (korr.). D_4^{20}: 0,9681. Mischt sich mit Wasser, Alkohol, Äther und Benzol in jedem Verhältnis. n_D^{20}: 1,4620. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — Pikrolonat s. bei Pikrolonsäure, Syst. No. 3561.

Isobutyl-bis-[β-oxy-äthyl]-amin $C_8H_{19}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot OH)_2$. *B.* Aus Isobutylamin und Äthylenoxyd bei Gegenwart von Wasser (MATTHES, *A.* **315**, 133). — Öl. Kp_{742}: 264—265° (korr.) (geringe Zers.). Kp_{150}: 202—204°. D_4^{20}: 0,9534. In jedem Verhältnis in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin löslich. n_D^{20}: 1,4561. Zieht nur schwach aus der Luft Wasser und CO_2 an. — Pikrolonat s. Syst. No. 3561.

Isoamyl-bis-[β-oxy-äthyl]-amin $C_9H_{21}O_2N = C_5H_{11}\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot OH)_2$. *B.* Aus Isoamylamin und Äthylenoxyd bei Gegenwart von Wasser (MATTHES, *A.* **315**, 136). — Öl. Kp_{749}: 278—281° (korr.) (geringe Zers.); Kp_{150}: 216—219° (korr.). D_4^{20}: 0,9516. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin. n_D^{20}: 1,4598. — Pikrolonat s. bei Pikrolonsäure, Syst. No. 3561.

Hexyl-bis-[β-oxy-äthyl]-amin $C_{10}H_{23}O_2N = C_6H_{13}\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot OH)_2$. *B.* Aus Hexylamin (Kp: 119°) und Äthylenoxyd bei Gegenwart von Wasser (MATTHES, *A.* **315**, 129). — Unangenehm riechendes Öl. Kp_{751}: 295—300° (korr.) (geringe Zers.); Kp_{150}: 230—235° (korr.). D_4^{20}: 0,9472. Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin. n_D^{20}: 1,4630. — Pikrolonat s. bei Pikrolonsäure, Syst. No. 3561.

n-Heptyl-bis-[β-oxy-äthyl-amin $C_{11}H_{25}O_2N = CH_3\cdot [CH_2]_5\cdot CH_2\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot OH)_2$. *B.* Aus n-Heptylamin und Äthylenoxyd bei Gegenwart von Wasser (MATTHES, *A.* **315**, 131). — Dickflüssiges, unangenehm riechendes Öl. Kp_{751}: 310—320° (korr.) (geringe Zers.); Kp_{150}: 240—250° (korr.). D_4^{20}: 0,9301. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in fast allen organischen Lösungsmitteln. n_D^{20}: 1,4620. Nimmt aus der Luft Kohlensäure und Wasser (?) auf.

Triäthylol-amin, Tris-[β-oxy-äthyl]-amin, β.β′.β″-Trioxy-triäthylamin $C_6H_{15}O_3N = N(CH_2\cdot CH_2\cdot OH)_3$. *B.* Bei der Einw. von Ammoniak auf β-Chlor-äthylalkohol (CHANCEL, *C. r.* **128**, 314). Aus Äthylenoxyd und Ammoniak (WURTZ, *A.* **121**, 227). — *Darst.* Vgl. β-Amino-äthylalkohol S. 275. — Zähflüssiges Öl, das sich an der Luft dunkel färbt. Kp_{150}: 277—279°; ist mit Wasserdampf nicht flüchtig; D^{20}: 1,1242; mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältnis mischbar; löslich in Chloroform, schwer in Ligroin, Benzol und Äther (KNORR, *B.* **30**, 918). n_α^{20}: 1,4824; n_D^{20}: 1,4852; n_γ^{20}: 1,4969 (K., *B.* **30**, 1492). Starke einsäurige Base, die an der Luft Kohlensäure und Wasser anzieht (K., *B.* **30**, 919). Wird aus seiner wäßr. Lösung durch KOH als Kaliumsalz (feine Nadeln) abgeschieden (K., *B.* **30**, 919). — Beim Erhitzen mit 70%iger Schwefelsäure entsteht N-[β-Oxy-äthyl]-morpholin (Syst. No. 4190) (K., *A.* **301**, 9). Einw. von Äthylenoxyd: WURTZ, *A.* **121**, 231. — $C_6H_{15}O_3N + HCl$. Derbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 177°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol (K., *B.* **30**, 919). — $C_6H_{15}O_3N + HCl + AuCl_3 + H_2O$. Vierseitige Blättchen. Schmilzt wasserfrei bei 77—78° (K., *B.* **30**, 920). — $2C_6H_{15}O_3N + 2HCl + PtCl_4$. Säulen (aus Alkohol). F: 118° bis 119° (K., *B.* **30**, 920).

Tetraäthylol-ammoniumhydroxyd, Tetrakis-[β-oxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_8H_{21}O_5N = HO\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot OH)_4$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von Triäthylolamin mit β-Chlor-äthylalkohol (WURTZ, *A.* **121**, 229). — Chloroplatinat $2C_8H_{20}O_4N\cdot Cl + PtCl_4$. Dunkelgoldgelbe Blättchen.

Acetylaceton-Derivat des β-Oxy-äthylamins $C_7H_{13}O_2N = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3){:}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ oder $\begin{matrix}CH_2—O\\ \vdots \\ CH_2\cdot NH\end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ s. Syst. No. 4271.

Acetylaceton-mono-[β-äthoxy-äthylimid] $C_9H_{17}O_2N = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3){:}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Acetylaceton und β-Amino-diäthyläther (KNORR, G. MEYER, *B.* **38**, 3132). — Obstartig riechendes Öl. Kp_{752}: 254° (korr.). Leicht löslich in Äther, Alkohol; unlöslich in Wasser.

N.N′-Bis-[β-oxy-äthyl]-oxamid $C_6H_{12}O_4N_2 = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Oxalester und β-Oxy-äthylamin (KNORR, RÖSSLER, *B.* **36**, 1279). — Krystalle (aus Alkohol). F: 167—168°. Leicht löslich in Wasser, Eisessig, heißem Alkohol schwer in Chloroform, Benzol, Ligroin; unlöslich in Äther.

Kohlensäure-methylester-[β-oxy-äthylamid], N-[β-Oxy-äthyl]-carbamidsäure-methylester, N-[β-Oxy-äthyl]-urethylan $C_4H_9O_3N = CH_3\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus β-Oxy-äthylamin und Chlorameisensäuremethylester bei Gegenwart von Kaliumcarbonat (FRANCHIMONT, LUBLIN, *R.* **21**, 46). — Flüssig. Zersetzt sich bei der Destillation, auch unter vermindertem Druck, in μ-Oxo-oxazolidin $\begin{matrix}CH_2\cdot NH\\ \vdots \\ CH_2-O\end{matrix}\!\!>\!CO$ (Syst. No. 4271) und Methylalkohol.

N-[β-Oxy-äthyl]-carbamidsäure-äthylester, N-[β-Oxy-äthyl]-urethan $C_5H_{11}O_3N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus β-Oxy-äthylamin und Chlorameisensäureäthylester bei Gegenwart von Kaliumcarbonat (FRANCHIMONT, LUBLIN, *R.* **21**, 48). — Flüssig. Kp_{12}: 152°; Kp_{16}: 163°. Zersetzt sich nicht bei 180°.

N-[β-Oxy-äthyl]-harnstoff $C_3H_8O_2N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus salzsaurem β-Oxy-äthylamin und Kaliumcyanat (FRANCHIMONT, *R.* **13**, 488). — Krystalle (aus Alkohol). F: 95°. Leicht löslich in Wasser, Methylalkohol und Alkohol, sonst schwer löslich. — Das Diacetylderivat schmilzt bei 102°, das Benzoylderivat bei 129°.

N-[β-Äthoxy-äthyl]-harnstoff $C_5H_{12}O_2N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Eindampfen einer konz. wäßr. Lösung von salzsaurem β-Amino-diäthyläther und Kaliumcyanat (KNORR, G. MEYER, *B.* **38**, 3131). — Krystalle. Sintert bei 53°. Ist bei 56° geschmolzen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, unlöslich in Äther.

Acetessigester-Derivat des β-Oxy-äthylamins $C_8H_{15}O_3N = CH_3\cdot C(:N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ oder $\begin{matrix}CH_2-O\\ \vdots \\ CH_2\cdot NH\end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ s. Syst. No. 4303.

N-[β-Oxy-äthyl]-äthylendiamin $C_4H_{12}ON_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus 2,5 g Äthylenoxyd und 17 g Äthylendiamin in 100 ccm Wasser unter Kühlung (KNORR, BROWNSDON, *B.* **35**, 4470). — Ammoniakalisch riechendes Öl. Kp_{752}: 238—240° (korr.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, schwer in Äther. Zieht aus der Luft Wasser und Kohlensäure an. — $C_4H_{12}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Würfel. Zersetzt sich bei 249°. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

N.N.N'.N'-Tetrakis-[β-oxy-äthyl]-äthylendiamin $C_{10}H_{24}O_4N_2 = (HO\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot OH)_2$. *B.* Aus 4,4 g Äthylendiaminhydrat in 40 ccm Wasser mit 13 g Äthylenoxyd (KNORR, BROWNSDON, *B.* **35**, 4471). — Dickflüssiges Öl von schwachem Geruch. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, schwer in Äther. Absorbiert Wasser und Kohlensäure. Wird von Schwefelsäure bei 160—170° in Äthylen-di-morpholin (Syst. No. 4190) übergeführt. — $C_{10}H_{24}O_4N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. Zersetzt sich bei 196°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol.

N-Nitro-N-[β-oxy-äthyl]-harnstoff $C_3H_7O_4N_3 = H_2N\cdot CO\cdot N(NO_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Man sättigt eine Lösung von N-Nitro-μ-oxo-oxazolidin $\begin{matrix}H_2C\cdot N(NO_2)\\ \vdots \\ H_2C-\!\!-\!\!-O\end{matrix}\!\!>\!CO$ (Syst. No. 4271) in Benzol mit trocknem Ammoniak und kocht den erhaltenen Niederschlag mit absol. Alkohol (FRANCHIMONT, LUBLIN, *R.* **21**, 52). — Plättchen (aus Benzol). F: 86°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther, Benzol. Gibt mit Mercurinitrat einen weißen Niederschlag. Läßt sich mit Kalilauge in Gegenwart von Phenolphthalein titrieren und sättigt genau 1 Mol. KOH. — Zerfällt beim Kochen mit Baryt unter Bildung von NH_3 und CO_2.

2-Amino-äthanthiol-(1), β-Amino-äthylmercaptan, β-Mercapto-äthylamin $C_2H_7NS = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SH$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei 7-stdg. Kochen von 1 g N-[β-Mercapto-äthyl]-phthalimid $C_8H_4O_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SH$ mit 10 ccm konz. Salzsäure (GABRIEL, *B.* **22**, 1138; **24**, 1112). Das Hydrochlorid entsteht durch $2^1/_4$-stdg. Erhitzen von μ-Mercapto-thiazolin (Syst. No. 4271) mit rauchender Salzsäure auf 155° (GABRIEL, LEUPOLD, *B.* **31**, 2837). — Hydrochlorid $C_2H_7NS + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 70—72°; leicht löslich in Wasser und Alkohol (G., *B.* **22**, 1139).

Methyl-[β-amino-äthyl]-sulfon, β-[Methylsulfon]-äthylamin $C_3H_9O_2NS = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben β.β'-Bis-methylsulfon-diäthylamin (S. 287) beim Eindampfen von Methyl-β-chloräthyl-sulfon (Bd. I, S. 348—349) mit überschüssigem

Ammoniak; man löst den Rückstand in möglichst wenig Wasser, filtriert, fällt durch absol. Alkohol das Hydrochlorid der Imidbase aus, engt das Filtrat davon ein, filtriert vom auskrystallisierten Salmiak ab und fällt durch absol. Alkohol salzsaures Methylsulfon-äthylamin aus (WALTER, *B.* **27**, 3047). — $2C_3H_9O_2NS + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Tafeln. F: 220—221° (Aufschäumen). Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol.

Methylenäther des β-Amino-äthylmercaptans, Methandithiol-bis-[β-amino-äthyl-äther], Methylen-bis-[β-amino-äthyl-sulfid] $C_5H_{14}N_2S_2 = (H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S)_2 \cdot CH_2$. *B.* Bei 5-stdg. Erhitzen von 4 g Formaldehyd-bis-[β-phthalimido-äthyl]-mercaptal mit 40 g Salzsäure (D: 1,19) auf 180° (MICHELS, *B.* **25**, 3055). — Hydrochlorid $C_5H_{14}N_2S_2 + 2HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 186—187°.

β.β-Bis-[β-amino-äthylsulfon]-propan, Bis-[β-amino-äthylsulfon]-dimethyl-methan, Diaminosulfonal $C_7H_{18}O_4N_2S_2 = (H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2)_2C(CH_3)_2$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von 10 g Diphthalimidosulfonal mit je 50 ccm rauchender Salzsäure und Eisessig auf 150° (MANASSE, *B.* **35**, 1373). — Nadeln (aus Benzol). F: 84—86°. Leicht löslich. — $C_7H_{18}O_4N_2S_2 + 2HCl$. Krystalle (aus Alkohol + etwas Wasser). Bräunt sich bei ca. 227°. Ist bei 233° völlig zersetzt. Leicht löslich in Wasser; unlöslich in absol. Alkohol. — $C_7H_{18}O_4N_2S_2 + 2HCl + 2AuCl_3$. Blättchen. Zersetzt sich bei 223—224°. Schwer löslich. — $C_7H_{18}O_4N_2S_2 + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln. Zersetzt sich bei 248—250°. Schwer löslich.

Bis-[β-amino-äthyl]-sulfid, β.β'-Diamino-diäthylsulfid, „Thioäthylamin" $C_4H_{12}N_2S = (H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2S$. *B.* Beim Erhitzen von Bis-[β-phthalimido-äthyl]-sulfid mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 180—200° (GABRIEL, *B.* **24**, 1114). Beim Kochen von Bis-[β-phthalimido-äthyl]-sulfoxyd mit 20%iger Salzsäure (G., *B.* **24**, 3100). Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Äthylenimin (Syst. No. 3035) (GABRIEL, ESCHENBACH, *B.* **30**, 2497). — Stark alkalisch reagierende Flüssigkeit. Kp_{758}: 231—233° (G., *B.* **24**, 1114). Mit Wasser mischbar (G., *B.* **24**, 1114). — $C_4H_{12}N_2S + 2HCl$. Krusten oder Nadeln. F: 131°. Äußerst löslich in Wasser (G., *B.* **24**, 1114). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — $C_4H_{12}N_2S + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln (G., *B.* **24**, 3102).

Bis-[β-amino-äthyl]-sulfoxyd, β.β'-Diamino-diäthylsulfoxyd $C_4H_{12}ON_2S = (H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2SO$. *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von 18 g Bis-[phthalimidoäthyl]-sulfoxyd $(C_8H_4O_2{:}N \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2SO$ mit 250 ccm 20%iger Salzsäure (G., *B.* **24**, 1115, 3101). — $C_4H_{12}ON_2S + 2HCl$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — Pikrat s. Syst. No. 523.

Bis-[β-amino-äthyl]-sulfon, β.β'-Diamino-diäthylsulfon $C_4H_{12}O_2N_2S = (H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2SO_2$. *B.* Beim Kochen von Diäthylsulfon-diphthalamidsäure $O_2S(CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$ mit Salzsäure (GABRIEL, *B.* **24**, 3103). — Öl. — $C_4H_{12}O_2N_2S + 2HCl$. Nadeln. Schmilzt, rasch erhitzt, bei 223°. Leicht löslich in Wasser. — Pikrat s. Syst. No. 523. — $C_4H_{12}O_2N_2S + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote sechsseitige Tafeln.

Bis-[β-amino-äthyl]-disulfid, β.β'-Diamino-diäthyldisulfid $C_4H_{12}N_2S_2 = [H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S-]_2$. *B.* Bei der Oxydation von salzsaurem β-Amino-äthylmercaptan mit Jod in Jodkaliumlösung (GABRIEL, LEUPOLD, *B.* **31**, 2837). Beim Erhitzen der Säure $[(HO_2C)^2C_6H_4(CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S-)^1]_2$ mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 180° (COBLENTZ, *B.* **24**, 2132). Beim Erhitzen von Bis-[β-phthalimido-äthyl]-disulfid mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 190—200° (C., G., *B.* **24**, 1123). Beim Destillieren von Cystin (NEUBERG, ASCHER, *C.* **1907** II, 1156). — Öl. Zersetzt sich beim Destillieren (C., *B.* **24**, 2133). — Kocht man das salzsaure Salz mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat und behandelt das sirupöse Reaktionsprodukt mit Phosphorpentachlorid, so erhält man μ-Methyl-thiazolin (Syst. No. 4191) (G., *B.* **24**, 1117). — $C_4H_{12}N_2S_2 + 2HCl$. Nadeln. F: 203° (C., G., *B.* **24**, 1123). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

β.β'-Bis-[methylsulfon]-diäthylamin $C_6H_{15}O_4NS_2 = HN(CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Siehe oben β-Methylsulfon-äthylamin. — Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser (WALTER, *B.* **27**, 3048). — $C_6H_{15}O_4NS_2 + HCl$. Nädelchen und silberglänzende Blättchen. F: 202—203°. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol. — $2C_6H_{15}O_4NS_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Nadeln und Prismen. F: 159—160°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol.

β.β-Bis-[β-acetamino-äthylsulfon]-propan, Bis-acetamino-sulfonal $C_{11}H_{22}O_6N_2S_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2)_2C(CH_3)_2$. Säulen (aus Alkohol). F: 165°. Sehr leicht löslich in warmem Wasser, Eisessig, schwerer in Alkohol; unlöslich in Äther, Ligroin, Benzol (MANASSE, *B.* **35**, 1374).

Bis-[β-amino-äthyl]-diselenid, β.β'-Diamino-diäthyldiselenid $C_4H_{12}N_2Se_2 = [H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Se-]_2$. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen auf 180° von 10 g der Säure $[(HO_2C)^2C_6H_4(CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Se-)^1]_2$ mit 40 ccm konz. Salzsäure auf 180° (COBLENTZ, *B.* **24**, 2135). — $C_4H_{12}N_2Se_2 + 2HCl$. Krystalle. F: 188°. — Pikrat s. Syst. No. 523.

3. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen C_3H_8O.

1. *Aminoderivate des Propanols-(1)* $C_3H_8O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$.

3-Amino-propanol-(1), γ-Amino-propylalkohol, γ-Oxy-propylamin $C_3H_9ON = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Bei der Reduktion des γ-Nitro-propylalkohols mit Zinn und Salzsäure (HENRY, *B.* **33**, 3169). Beim 4-stdg. Erhitzen von p-Toluolsulfon-trimethylenimid (Syst No. 3036) mit 25%iger Schwefelsäure auf 170—180° (HOWARD, MARCKWALD, *B.* **32**, 2031). Bei 4—5-stdg. Erhitzen von 10 g [γ-Brom-propyl]-phthalimid $C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ mit 14 ccm konz. Schwefelsäure und 28 ccm Wasser auf 200° (GABRIEL, WEINER, *B.* **21**, 2672). — Kp_{756}: 187—188° (korr.) (HE.). D^{12}: 1,021 (HE.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — $C_3H_9ON + HCl + AuCl_3$. Rhombische (FOCK, *B.* **21**, 2673) Krystalle (G., W.). — $2C_3H_9ON + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Blättchen (G., W.). F: 199° (Ho., M.).

[γ-Amino-propyl]-schwefelsäure $C_3H_9O_4NS = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 4,4 g bromwasserstoffsaurem γ-Brom-propylamin mit einer Lösung von 6,3 g Ag_2SO_4 in 600 ccm Wasser (GABRIEL, LAUER, *B.* **23**, 90). — Prismen (aus Wasser). F: 221°.

Äthyl-[γ-dimethylamino-propyl]-äther, Dimethyl-[γ-äthoxy-propyl]-amin $C_7H_{17}ON = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Dimethyl-[γ-chlor-propyl]-amin mit Natriumäthylatlösung auf 150° (KNORR, ROTH, *B.* **39**, 1425). — Ammoniakalisch riechendes Öl. Kp_{749}: 144° (korr.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther. — $C_7H_{17}ON + HCl + AuCl_3$. Nadeln und Blättchen (aus Wasser). F: 70—71°. Leicht löslich in heißem Wasser.

Trimethyl-[γ-oxy-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_6H_{17}O_2N = (CH_3)_3N(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Bei mehrtägigem Kochen von Trimethyl-[γ-jod-propyl]-ammoniumjodid mit einer wäßr. Silbernitrat-Lösung (PARTHEIL, *A.* **268**, 175). — Salze. $C_6H_{16}ON \cdot Cl + AuCl_3$. Goldgelbe Blätter. F: 162°. — $2C_6H_{16}ON \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbrote Krystalle. F: 195°. Leicht löslich in Wasser.

Mit dem Chlorid vorstehender Verbindung identisch sollte ein Chlorid sein, das aus γ-Chlor-propylalkohol und Trimethylamin erhalten wurde (P., *A.* **268**, 184). Das daraus erhaltene Goldsalz $C_6H_{16}ON \cdot Cl + AuCl_3$ bildet rotgelbe Tafeln vom Schmelzpunkt 180°.

γ-Diäthylamino-propylalkohol, Diäthyl-[γ-oxy-propyl]-amin $C_7H_{17}ON = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus γ-Chlor-propylalkohol und Diäthylamin (BEREND, *B.* **17**, 512). Durch Reduktion von β-Diäthylamino-propionsäure-äthylester mit Natrium und Alkohol (GAULT, *C. r.* **145**, 127; *Bl.* [4] **3**, 376). — Flüssig. Kp_{16}: 87°; Kp_{23}: 97° (G.); Kp: 189,5° (B.). Leicht löslich in Wasser (B.).

Trimethyl-[β-chlor-γ-oxy-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_6H_{16}O_2NCl = (CH_3)_3N(OH) \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot OH$. Zur Konstitution vgl. E. SCHMIDT, *A.* **337**, 44. — *B.* Das Chlorid entsteht aus Trimethylallylammoniumchlorid und unterchloriger Säure, neben dem Isomeren $(CH_3)_3NCl \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$ (PARTHEIL, *A.* **268**, 192). — Salze. $C_6H_{15}ONCl \cdot Cl + AuCl_3$. F: 192°. Ziemlich leicht löslich in Wasser (P., *A.* **268**, 196). — $2C_6H_{15}ONCl \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbrote Tetraeder. Schmilzt bei 225—226° unter Zers. Leicht löslich (P., *A.* **268**, 196).

3-Amino-propanthiol-(1), γ-Amino-propylmercaptan, γ-Mercapto-propylamin $C_3H_9NS = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SH$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei 3—4-stdg. Erhitzen von 10 g [γ-Mercapto-propyl]-phthalimid $C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SH$ mit 40 ccm rauchender Salzsäure auf 180—200° (GABRIEL, LAUER, *B.* **23**, 89). — Hydrochlorid. $C_3H_9NS + HCl$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 69°.

Bis-[γ-amino-propyl]-sulfid, γ.γ'-Diamino-dipropylsulfid, „Thiopropylamin" $C_6H_{16}N_2S = (H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2S$. *B.* Beim Kochen von Bis-[γ-phthalimido-propyl]-sulfid mit konz. Salzsäure (LEHMANN, *B.* **27**, 2174). — Öl. Kp_{753}: 247—248°.

Bis-[γ-amino-propyl]-sulfoxyd, γ.γ'-Diamino-dipropylsulfoxyd $C_6H_{16}ON_2S = (H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2SO$. *B.* Bei 3-stdg. Kochen von 5 g Bis-[γ-phthalimido-propyl]-sulfoxyd $(C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2SO$ mit 70 ccm 20%iger Salzsäure (LEHMANN, *B.* **27**, 2175). — $C_6H_{16}ON_2S + 2HCl$. Nadeln (aus Alkohol).

Bis-[γ-amino-propyl]-sulfon, γ.γ'-Diamino-dipropylsulfon $C_6H_{16}O_2N_2S = (H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2SO_2$. *B.* Entsteht neben Phthalsäure beim Kochen der Säure $[(HO_2C)^2C_6H_4(CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)^1]_2SO_2$ mit Salzsäure (LEHMANN, *B.* **27**, 2176). — $C_6H_{16}O_2N_2S + 2HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 203—206°. — Pikrat s. Syst. No. 523.

Bis-[γ-amino-propyl]-disulfid, γ.γ'-Diamino-dipropyldisulfid $C_6H_{16}N_2S_2 = [H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S-]_2$. *B.* Bei 2—3-stdg. Erhitzen der Säure $[(HO_2C)^2C_6H_4(CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S-)^1]_2$ mit konz. Salzsäure auf 200° (GABRIEL, LAUER, *B.* **23**, 90). Bei 3-stdg. Erhitzen von Bis-[γ-phthalimido-propyl]-disulfid mit konz. Salzsäure auf 180° (LEHMANN,

B. **27**, 2172). — $C_6H_{16}N_2S_2+2HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 218—219° (G., LA.). — Pikrat s. Syst. No. 523.

Bis-[γ-amino-propyl]-diselenid, γ.γ'-Diamino-dipropyldiselenid $C_6H_{16}N_2Se_2$ = $[H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Se-]_2$. *B.* Aus der Säure $[(HO_2C)^2C_6H_4(CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Se-)^1]_2$ durch konz. Salzsäure bei 180° (COBLENTZ, *B.* **24**, 2136). — $C_6H_{16}N_2Se_2+2HCl$. Krystalle. F: 170°. — Pikrat s. Syst. No. 523.

β.γ-Bis-[diäthylamino]-propylalkohol $C_{11}H_{26}ON_2$ = $(C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CH[N(C_2H_5)_2]\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Allylalkoholdichlorid (Bd. I, S. 356) und Diäthylamin (BEREND, *B.* **17**, 511). — Flüssig. Nicht unzersetzt destillierbar. — $C_{11}H_{26}ON_2+2HCl+2AuCl_3$. Blättchen. Schwer löslich in Wasser.

2. ***Aminoderivate des Propanols-(2)*** $C_3H_8O = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_3$.

1-Amino-propanol-(2), Amino-isopropylalkohol, β-Oxy-propylamin C_3H_9ON = $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von Nitroisopropylalkohol mit Eisen und wäßr. Essigsäure oder glatter mit Zinn und Salzsäure (HENRY, *C.* **1900** II, 1008; *B.* **33**, 3169; PEETERS, *R.* **20**, 260). Bei der Reduktion von Isonitrosoaceton durch Natriumamalgam in schwach salzsaurer Lösung (STRAUSS, *B.* **33**, 2825). — Flüssig. Kp_{750}: 160—161° (korr.) (H., *B.* **33**, 3170; P.); Kp_{758}: 156—158° (ST.). D^{18}: 0,973 (H., *B.* **33**, 3170; P.). Dampfdichtebestimmungen: P. Leicht löslich in Wasser, anscheinend unter Bildung eines Hydrats; löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther; n_D^{18}: 1,45 (P.). — Pikrat s. Syst. No. 523. $2C_3H_9ON+2HCl+PtCl_4$. Gelbe Blättchen. F: 200° (ST.), gegen 195° (P.). Sehr wenig löslich in Äther, löslicher in Alkohol, leicht löslich in Wasser (P.).

Aminoisopropyl-acetat, β-Acetoxy-propylamin $C_5H_{11}O_2N = CH_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Eindampfen von Dimethyloxazolin $\begin{matrix}CH_3\cdot CH\cdot O\\ CH_2\cdot N\end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_3$ (Syst. No. 4191) mit Salzsäure (UEDINCK, *B.* **32**, 976). — $2C_5H_{11}O_2N+2HCl+PtCl_4$. Schüppchen (aus verd. Alkohol). F: 207—209° (Zers.).

Dimethylamino-isopropylalkohol, Dimethyl-[β-oxy-propyl]-amin $C_5H_{13}ON$ = $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Chlorisopropylalkohol (Bd. I, S. 363) und Dimethylaminlösung bei 100° (MORLEY, *J.* **1880**, 523; LADENBURG, *B.* **14**, 2407). — Flüssig. Kp: 124,5—126,5° (L.). — $2C_5H_{13}ON+2HCl+PtCl_4$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser (L.).

Trimethyl-[β-oxy-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_6H_{17}O_2N = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht bei mehrstündigem Erwärmen von 20 g Chlorisopropylalkohol mit 37 g 33%iger Trimethylaminlösung auf dem Wasserbade (MORLEY, *B.* **13**, 1805). — Stark alkal. Sirup (M., *B.* **13**, 1806). Zerfällt bei der trocknen Destillation in Trimethylamin und Propylenglykol (Bd. I, S. 472) (M., *Soc.* **41**, 389). — Salze. $C_6H_{16}ON\cdot Cl$. Äußerst zerfließliche Krystalle (M., *B.* **13**, 1805). — $2C_6H_{16}ON\cdot Cl+PtCl_4$. Federartige Blättchen (aus verd. Alkohol) (M., *B.* **13**, 1805).

Äthylamino-isopropylalkohol, Äthyl-[β-oxy-propyl]-amin $C_5H_{13}ON = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erwärmen von 1 Tl. Äthylallylamin mit 3 Tln. konz. Schwefelsäure auf 130—140° (LIEBERMANN, PAAL, *B.* **16**, 533). — Siedet gegen 160°. — $2C_5H_{13}ON+2HCl+PtCl_4+2H_2O$. Äußerst leicht löslich.

Diäthylamino-isopropylalkohol, Diäthyl-[β-oxy-propyl]-amin $C_7H_{17}ON = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Chlorisopropylalkohol (Bd. I, S. 363) mit wäßr. Diäthylaminlösung auf 100° (LADENBURG, *B.* **14**, 2407). — Flüssig. Kp: 158—159°. — $2C_7H_{17}ON+2HCl+PtCl_4$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

Methyl-diäthyl-[β-oxy-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_8H_{21}O_2N = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2(CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Zusammenbringen von Diäthylamino-isopropylalkohol mit Methyljodid (LADENBURG, *B.* **15**, 1145). — $2C_8H_{20}ON\cdot Cl+PtCl_4$ (bei 100°). Krystalle.

Propylamino-isopropylalkohol, Propyl-[β-oxy-propyl]-amin $C_6H_{15}ON = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_3H_7$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Tl. Propylallylamin mit $3^1/_2$ Tln. konz. Schwefelsäure auf 130—140° (LIEBERMANN, PAAL, *B.* **16**, 532). — Nadeln. F: 30°. Kp: 174—177°. Zeigt überschmolzen D^{18}: 0,9018. — $2C_6H_{15}ON+2HCl+PtCl_4+2H_2O$. Verwitternde Wärzchen (aus Wasser).

Dipropylamino-isopropylalkohol, Dipropyl-[β-oxy-propyl]-amin $C_9H_{21}ON$ = $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot N(C_3H_7)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Dipropylallylamin mit konz. Schwefelsäure auf 130—140° (L., P., *B.* **16**, 532). — $2C_9H_{21}ON+2HCl+PtCl_4$.

Isoamylamino-isopropylalkohol, Isoamyl-[β-oxy-propyl]-amin $C_8H_{19}ON = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_5H_{11}$. *B.* Beim Erhitzen von Isoamylallylamin mit konz. Schwefelsäure auf 130—140° (L., P., *B.* **16**, 533). — Flüssigkeit. Erstarrt im Kältegemisch zu asbestähnlichen Nadeln, die einige Grade über 0° schmelzen. Siedet gegen 200°. Unlöslich in Wasser.

Diisoamylamino-isopropylalkohol, Diisoamyl-[β-oxy-propyl]-amin $C_{13}H_{29}ON = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot N(C_5H_{11})_2$. *B.* Bei 30-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Chlorisopropylalkohol mit 1,5 Mol.-Gew. Diisoamylamin im geschlossenen Rohr auf 100° (LOUISE, *A. ch.* [6] **13**, 435). — Flüssig. Kp: 242—244°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Die wäßr. Lösung bläut Lackmus. — $2C_{13}H_{29}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Krystalle (aus salzsäurehaltigem Alkohol).

Trimethyl-[γ-chlor-β-oxy-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_6H_{16}O_2NCl = CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Chlorid (Sepinchlorid) entsteht aus Trimethylallylammoniumchlorid und unterchloriger Säure neben dem isomeren Chlorid $HO\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot NCl(CH_3)_3$ (S. 288) (PARTHEIL, *A.* **268**, 192; E. SCHMIDT, *A.* **337**, 44). Das Chlorid entsteht neben Oxytrimethylen-bis-[trimethylammoniumchlorid] (s. u.) beim Erhitzen von symm. Dichlorisopropylalkohol mit Trimethylamin in absol. Äther (NIEMILOWICZ, *M.* **7**, 249) oder in Alkohol im geschlossenen Rohr auf 100° (E. SCHMIDT, *A.* **337**, 108). — Salze. $C_6H_{15}OClN\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Tafeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 159—162° (N.), 162° (P.), 163° (E. SCH.). Leicht löslich in Wasser (N.). — $2C_6H_{15}OClN\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Schuppen. F: 234—235° (Zers.) (P.), 268° (E. SCH.). Kaum löslich in kaltem Wasser (N.).

1-Amino-propanthiol-(2), Amino-isopropylmercaptan, β-Mercapto-propylamin $C_3H_9NS = CH_3\cdot CH(SH)\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht durch 3-stdg. Erhitzen von μ-Mercapto-β-methyl-thiazolin $\begin{matrix}CH_3\cdot CH—S\\ CH_2—N\end{matrix}\!\!>C\cdot SH$ (Syst. No. 4271) mit rauchender Salzsäure auf 150° (GABRIEL, LEUPOLD, *B.* **31**, 2838). — $C_3H_9NS + HCl$. Tafeln (aus absol. Alkohol). F: 87—88°. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

Bis-[aminoisopropyl]-disulfid $C_6H_{16}N_2S_2 = [H_2N\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot S-]_2$. *B.* Durch Oxydation von salzsaurem Amino-isopropylmercaptan mit Jodjodkalium (GABRIEL, LEUPOLD, *B.* **31**, 2839). — Aminartig riechende, in Wasser mit alkal. Reaktion leicht lösliche Flüssigkeit. — $C_6H_{16}N_2S_2 + 2HCl$. Krystallmehl (aus Alkohol). Sintert von 209° an und schmilzt bei 213—214°. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

1.3-Diamino-propanol-(2), Bis-[aminomethyl]-carbinol, symm. Diamino-isopropylalkohol, β-Oxy-trimethylendiamin $C_3H_{10}ON_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Aus 1.3-Dichlor-propanol-(2) und absol.-alkoh. Ammoniak (1—1,5 g NH_3 in 100 ccm der Lösung) bei 100°, neben Glycidamin C_3H_7ON (Syst. No. 2640) (CLAUS, *A.* **168**, 36). Beim Abdampfen der Säure $[(HO_2C)^2C_6H_4(CO\cdot NH\cdot CH_2)^1]_2CH\cdot OH$ mit Salzsäure (GÖDECKEMEYER, *B.* **21**, 2690). Beim Erhitzen von Diphthalimidoisopropylalkohol $[C_6H_4(C_2O_2)N\cdot CH_2]_2CH\cdot OH$ mit rauchender Salzsäure oder mit Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 200° (GABRIEL, *B.* **22**, 224; vgl. Gö., *B.* **21**, 2690). — $C_3H_{10}ON_2 + 2HCl$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 184,5° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser; unlöslich in absol. Alkohol und Äther (Gö., *B.* **21**, 2690). — $C_3H_{10}ON_2 + 2HBr$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt gegen 200° (GA., *B.* **22**, 225). — $C_3H_{10}ON_2 + 2H_4Fe(CN)_6$. Grünlichweiße Krystalle. Schwärzt sich gegen 200° (Gö.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — $C_3H_{10}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene rhombische (FOCK, *B.* **21**, 2691) Prismen. Zersetzt sich bei etwa 240° (Gö.).

Bis-[dimethylamino-methyl]-carbinol, symm. Bis-[dimethylamino]-isopropylalkohol $C_7H_{18}ON_2 = HO\cdot CH[CH_2\cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus symm. Dichlorisopropylalkohol und Dimethylamin im geschlossenen Rohr bei 60° (BEREND, *B.* **17**, 510). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 170—185°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_7H_{18}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen. Mäßig löslich in Wasser.

Bis-[dimethylamino]-isopropylalkohol-bis-hydroxymethylat, β-Oxy-trimethylen-bis-[trimethylammoniumhydroxyd] $C_9H_{26}O_3N_2 = HO\cdot CH[CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH]_2$. *B.* Das Chlorid (Aposepinchlorid) entsteht neben Trimethyl-[γ-chlor-β-oxy-propyl]-ammoniumchlorid (s. o.) beim Erhitzen von symm. Dichlorisopropylalkohol mit Trimethylamin in absol. Äther im Rohr auf 100° (NIEMILOWICZ, *M.* **7**, 252). Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von symm. Dichlorisopropylalkohol oder von β.γ-Dichlor-propylalkohol oder von Epichlorhydrin mit Trimethylamin in Alkohol auf 100° (E. SCHMIDT, *A.* **337**, 107, 112, 116). Das Bromid entsteht bei der Einw. von β.γ-Dibrom-propylalkohol auf Trimethylamin in Alkohol (E. SCHM., *A.* **337**, 110). — Salze. $C_9H_{24}ON_2Cl_2$. Nadeln (aus absol. Alkohol) (E. SCHM., *A.* **337**, 108). — $C_9H_{24}ON_2Cl_2 + 2AuCl_3$. Schwefelgelbes Krystallpulver. Beginnt

bei 230°, sich zu schwärzen (E. SCHM.). Zersetzt sich bei 243° (E. SCHM.). Schwer löslich in Wasser und in verd. Salzsäure (N.). — $C_9H_{24}ON_2Cl_2 + PtCl_4$. Gelbrote Tafeln oder Nadeln. F: 266°; schwer löslich in Wasser (E. SCHM.). Löslich in konz. Salzsäure (N.).

Bis-[diäthylamino-methyl]-carbinol, symm. Bis-[diäthylamino]-isopropylalkohol $C_{11}H_{26}ON_2 = HO\cdot CH[CH_2\cdot N(C_2H_5)_2]_2$. *B.* Aus symm. Dichlorisopropylalkohol und Diäthylamin bei 100° (BEREND, *B.* **17**, 511). Beim Vermischen gleicher Vol. Epichlorhydrin und Diäthylamin unter Kühlung (REBOUL, *Bl.* [2] **42**, 261). — Flüssig. Kp: 234,5° (B.), 236° bis 238° (R.). Nimmt bei 100° 2 Mol. Äthyljodid auf (R.). — $C_{11}H_{26}ON_2 + 2HCl + 2AuCl_3$. Nadeln (aus Wasser). — $C_{11}H_{26}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Prismen. Leicht löslich in Wasser.

Verbindung $C_{12}H_{27}O_4N_3Cl_2 = CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2Cl$ (?) („Chlorhydrinimid"). *B.* Aus 10 g symm. Dichlorisopropylalkohol und 80 ccm 4%igem alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 105° (CLAUS, *A.* **168**, 30). — Amorph. In Wasser, Alkohol, Äther und konz. Säuren völlig unlöslich (C., *A.* **168**, 32). Quillt beim Kochen mit Wasser zu einer voluminösen Gallerte auf (C., *A.* **168**, 31). Verhalten bei der trocknen Destillation: C., *B.* **8**, 244. Wird beim Kochen mit konz. Säuren oder mit Kalilauge nicht verändert (C., *A.* **168**, 32).

3. ***Aminoderivate von Propanolen, bei welchen es unbestimmt ist, ob sie vom Propanol-(1) oder Propanol-(2) abzuleiten sind.***

3-Chlor-2-amino-propanol-(1) oder **3-Chlor-1-amino-propanol-(2)** $C_3H_8ONCl = CH_2Cl\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot OH$ oder $CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen der aus Acetessigester, Epichlorhydrin und Ammoniak entstehenden Verbindung $C_9H_{16}O_3NCl$ (s. u.) mit alkoh. Oxalsäure oder mit verd. Salzsäure (R. SCHIFF, *G.* **21** II, 4). — Das freie Amin ist sehr leicht löslich in Wasser. — $C_3H_8ONCl + HCl$. Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser. — Oxalat $2C_3H_8ONCl + C_2H_2O_4$. Krystalle. F: 183—184° (Zers.).

Tris-[chlor-oxy-propyl]-amin $C_9H_{18}O_3NCl_3 = [(CH_2Cl)(HO\cdot CH_2)CH]_3N$ oder $[CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot CH_2]_3N$. *B.* Man sättigt Epichlorhydrin mit Ammoniak, läßt die erhaltene Flüssigkeit in einem mit Ammoniak gefüllten Kolben stehen und wiederholt letztere Operation unter Erneuerung des Ammoniaks und gelegentlicher Kühlung mehrere Male (FAUCONNIER, *C. r.* **107**, 116; *B.* **21** Ref., 646). — Oktaeder mit abgestumpften Ecken. F: 92—93°. — $C_9H_{18}O_3NCl_3 + HCl$. Warzen. F: 173°.

Verbindung $C_9H_{16}O_3NCl = CH_2Cl\cdot CH[N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)]\cdot CH_2\cdot OH$ oder $CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man läßt ein Gemisch äquimolekularer Mengen Acetessigsäureäthylester und Epichlorhydrin mit überschüssigem alkoh. Ammoniak einige Stunden stehen (R. SCHIFF, *G.* **21** II, 2). — Nadeln. F: 95°. Ziemlich löslich in absol. Alkohol, weniger in Äther, sehr schwer in Wasser. Löslich in Säuren. — Wird durch Erwärmen mit Säuren in Acetessigester und Chloraminopropanol (s. o.) zerlegt.

Trimethyl-[jod-oxy-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_6H_{16}O_2NI = CH_2I\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ oder $HO\cdot CH_2\cdot CHI\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von Trimethyl-[$\beta.\gamma$-dioxy-propyl]-ammoniumchlorid $HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NCl(CH_3)_3$ mit konz. Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf 100° (E. SCHMIDT, *A.* **337**, 105). — Salze. $C_6H_{15}OIN\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbbraune Blättchen. F: 101°. — $2C_6H_{15}OIN\cdot Cl + PtCl_4$. Rotbraune Nadeln. Schwärzt sich bei 176°. Schmilzt bei 194° (Zers.).

4. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_4H_{10}O$.

1. ***Aminoderivate des Butanols-(1)*** $C_4H_{10}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$.

2-Amino-butanol-(1), β-Amino-butylalkohol $C_4H_{11}ON = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* In geringer Menge aus dem 2-Nitro-butanol-(1) mittels Aluminiumamalgams in Gegenwart von Wasser (STIÉNON, *C.* **1902** I, 717). — Flüssig. Kp: 172—174°. — Oxalat. $2C_4H_{11}ON + C_2H_2O_4$. Amorph. F: 176°.

4-Amino-butanol-(1), δ-Amino-butylalkohol, δ-Oxy-butylamin $C_4H_{11}ON = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Reduktion von γ-Oxy-butyronitril in absol.-alkoh. Lösung mittels Natriums (HENRY, *C.* **1900** II, 1008; *B.* **33**, 3170). — Flüssig. Kp_{34}: 125°; Kp_{148}: 148°; Kp_{776}: 206°. D^{12}: 0,967. Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Löst sich in Wasser unter Hydratbildung. Zieht an der Luft Wasser und CO_2 an.

Methyl-[δ-amino-butyl]-äther, δ-Methoxy-butylamin $C_5H_{13}ON = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von γ-Methoxy-butyronitril mit Methylalkohol und Natrium (SCHLINCK, *B.* **32**, 948). — Wasserhelles Öl von penetrantem schweißartigem Geruch, das an der Luft unter Anziehung von Wasser und CO_2 erstarrt. Kp: 142—145°.

Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Bildet mit Säuren Nebel. — Hydrochlorid. Äußerst hygroskopische, krystallinische Masse. Leicht löslich in Alkohol. — $2C_5H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen, die sich von ca. 175° ab zersetzen. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

Äthyl-[δ-amino-butyl]-äther, δ-Äthoxy-butylamin $C_6H_{15}ON = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Reduktion von γ-Äthoxy-butyronitril mit Alkohol und Natrium (HENRY, *C.* **1907** II, 1688). — Flüssig. Kp_{746}: 153—154°. D^{20}: 0,864. Löslich in Wasser. n_D: 1,42751.

2. *Aminoderivate des Butanols-(2)* $C_4H_{10}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$.

1-Amino-butanol-(2), Aminomethyl-äthyl-carbinol, β-Oxy-butylamin $C_4H_{11}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion des 1-Nitro-butanols-(2) in alkoh.-wäßr. Lösung mit Aluminiumamalgam (Ausbeute bis 55%) (TORDOIR, *C.* **1902** I, 716). Durch Reduktion des salzsauren Aminomethyl-äthyl-ketons mit Natriumamalgam in saurer Lösung (KOLSHORN, *B.* **37**, 2479). — Flüssigkeit. Kp_{774}: 168,5—170° (K.); Kp_{755}: 172° (T.). D^{17}: 0,927 (T.). Leicht löslich in Wasser unter Bildung eines Hydrates (T.). n_D: 1,4772 (T.). — Neutrales Oxalat. Amorph. F: 193° (T.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — Pikrolonat s. bei Pikrolonsäure, Syst. No. 3561.

β-Äthoxy-butylamin $C_6H_{15}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Entsteht neben Bis-[β-äthoxy-butyl]-amin (s. u.) bei 3-stdg. Erhitzen von 15 g α-Chlor-β-äthoxy-butan (Bd. I, S. 372) mit 75 ccm einer bei 15° gesättigten alkoh. Ammoniak-Lösung auf 140° (BOOKMAN, *B.* **28**, 3112); man trennt durch fraktionierte Destillation. — Flüssigkeit. Kp: 139° bis 141°. D^{16}: 0,8505. Etwas löslich in Wasser. — Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure entsteht β-Chlor-butylamin (S. 159). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

Bis-[β-äthoxy-butyl]-amin $C_{12}H_{27}O_2N = [CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2]_2NH$. *B.* Entsteht neben β-Äthoxy-butylamin (s. o.) beim Erhitzen von α-Chlor-β-äthoxy-butan mit alkoh. Ammoniak (BOOKMAN, *B.* **28**, 3117). — Flüssigkeit. Kp: 230°. D^{16}: 0,87. — Mit Bromwasserstoffsäure entsteht ein Prod., das beim Destillieren mit konz. Kalilauge Dicrotylamin (?; vgl. S. 221) liefert. — $C_{12}H_{27}O_2N + HCl + AuCl_3$. Orangegelbe Nadeln. F: 113°. — Pikrat s. Syst. No. 523.

N.N'-Bis-[β-oxy-butyl]-oxamid $C_{10}H_{20}O_4N_2 = [CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO-]_2$. *B.* Aus β-Oxy-butylamin und Oxalsäurediäthylester (TORDOIR, *C.* **1902** I, 716). — Blättchen (aus Alkohol). F: 198°.

Nitroso-bis-[β-äthoxy-butyl]-amin, Bis-[β-äthoxy-butyl]-nitrosamin $C_{12}H_{26}O_3N_2 = [CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2]_2N \cdot NO$. Dickes Öl. Kp: 259° (BOOKMAN, *B.* **28**, 3117).

3-Amino-butanol-(2), Methyl-[α-amino-äthyl]-carbinol $C_4H_{11}ON = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-butanol-(2) mit Zinn und Salzsäure (HENRY, *B.* **33**, 3170). Durch Reduktion von Diacetyl-monoxim mit Natriumamalgam in salzsaurer Lösung (STRAUSS, *B.* **33**, 2827). — Flüssig. Kp: 155—158° (ST.); Kp_{750}: 159—160° (H.). D^{14}: 0,9423 (H.). Löslich in Äther (H.). — $2C_4H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Blättchen. F: 185° (ST.).

Äthyläther des 4-Amino-butanols-(2), γ-Äthoxy-butylamin $C_6H_{15}ON = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben Butylamin bei allmählichem Eintragen von 30 g Natrium in das Gemisch aus 15 g γ-Chlor-butyronitril und 300 ccm absol. Alkohol (BOOKMAN, *B.* **28**, 3119). Bei allmählichem Eintragen von 30 g Natrium in die Lösung von 15 g β-Äthoxy-butyronitril in 400 ccm absol. Alkohol (LUCHMANN, *B.* **29**, 1425). — Flüssig. Kp: 148° (B.). D^{19}: 0,8468 (L.). — Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 150° entsteht γ-Chlor-butylamin (S. 159) (B.). — Oxalat. F: 198—200° (B.). — $2C_6H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Krystalle. F: 190° (B.), 192° (Zers.) (L.).

3. *Aminoderivate des 2-Methyl-propanols-(2)* $C_4H_{10}O = (CH_3)_3C \cdot OH$.

1-Amino-2-methyl-propanol-(2), Dimethyl-[aminomethyl]-carbinol, Amino-trimethylcarbinol, β-Oxy-isobutylamin $C_4H_{11}ON = (CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus Aminoessigsäureäthylester und Methylmagnesiumjodid in Äther (KRASSUSKI, *C. r.* **146**, 238; Ж. **40**, 171; *C.* **1908** II, 580). Aus asymm. Dimethyl-äthylenoxyd (Syst. No. 2362) und 33%igem wäßr. Ammoniak, neben anderen Produkten (K., *C. r.* **146**, 238; Ж. **40**, 168; *C.* **1908** II, 580). — Kp_{762}: 150,5—151,5°. D_0^0: 0,9500; D_0^{14}: 0,9389. — $2C_4H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Rote Nadeln (aus Wasser).

Dimethyl-[dimethylamino-methyl]-carbinol, Dimethylamino-trimethylcarbinol, Dimethyl-[β-oxy-isobutyl]-amin $C_6H_{15}ON = (CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch

Erhitzen des Chlor-trimethylcarbinols (Bd. I, S. 382) mit Dimethylamin in Alkohol (FOURNEAU, *C. r.* **138**, 766) unter Druck auf 125° (RIEDEL, D. R. P. 169746; *C.* **1906** I, 1584). Man setzt Chlor-trimethylcarbinol mit Trimethylamin in Alkohol um und behandelt das Reaktionsprodukt mit Natronlauge (F., *C. r.* **138**, 766). Durch Erwärmen von Dimethylamin in Benzol mit asymm. Dimethyläthylenoxyd (R., D. R. P. 199148; *C.* **1908** II, 121). Aus Dimethylaminoaceton und Methylmagnesiumjodid in Äther (R., D. R. P. 169819; *C.* **1906** I, 1586). — Flüssig. Kp_{48}: 60° (F.; R.).

Isovaleriansäureester des Dimethylamino-trimethylcarbinols $C_{11}H_{23}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Dimethylaminotrimethylcarbinol und Isovalerylchlorid in Benzol (RIEDEL, D. R. P. 169787; *C.* **1906** I, 1682). — $C_{11}H_{23}O_2N + HCl$. Blättchen von bitterem frischem Geschmack und schwachem Geruch; leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, außer in Benzin und in Äther; beginnt bei 112° zu schmelzen.

Dimethyl-[diäthylamino-methyl]-carbinol, Diäthylamino-trimethylcarbinol, Diäthyl-[β-oxy-isobutyl]-amin $C_8H_{19}ON = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diäthylaminoaceton und Methylmagnesiumjodid in Äther (Höchster Farbw., D. R. P. 179627; *C.* **1907** I, 1363). — Öl. Kp_{11}: 55.

5. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_5H_{12}O$.

1. ***Aminoderivat des Pentanols-(2)*** $C_5H_{12}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$.

3-Amino-pentanol-(2), Methyl-[α-amino-propyl]-carbinol $C_5H_{13}ON = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion des 3-Nitro-pentanols-(2) in Wasser mit Aluminiumamalgam (STIÉNON, *C.* **1902** I, 717). — Flüssig. Kp_{765}: 174°. D^{18}: 0,906. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — Neutrales Oxalat $2C_5H_{13}ON + C_2H_2O_4$. F: 166°. — Saures Oxalat. F: 204°.

2. ***Aminoderivate des Pentanols-(3)*** $C_5H_{12}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$.

1-Diäthylamino-pentanol-(3), Äthyl-[β-diäthylamino-äthyl]-carbinol, Diäthyl-[γ-oxy-n-amyl]-amin $C_9H_{21}ON = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Reduktion von β-Diäthylamino-diäthylketon in essigsaurer Lösung mit Natriumamalgam (BLAISE, MAIRE, *Bl.* [4] **3**, 546). — Flüssig. Kp_8: 80°. Löslich in Wasser.

2-Amino-pentanol-(3), Äthyl-[α-amino-äthyl]-carbinol, [β-Oxy-α-methyl-butyl]-amin $C_5H_{13}ON = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(NH_2)\cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge bei der Reduktion des 2-Nitro-pentanols-(3) mit Aluminiumamalgam (TORDOIR, *C.* **1902** I, 716). Durch Reduktion von salzsaurem α-Amino-diäthylketon oder (besser) α-Isonitroso-diäthylketon mit Natriumamalgam in salzsaurer Lösung (neben Diäthylketon und Ammoniak) (JÄNECKE, *B.* **32**, 1099). — Flüssig. Kp: 169—173° (J.); Kp_{760}: 174° (ST.). $D^{23,5}$: 0,9289 (J.); D^{17}: 0,911 (ST.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Benzol, fast unlöslich in Äther (J.). n_D: 1,4458 (ST.). — Pikrolonat s. bei Pikrolonsäure, Syst. No. 3561. — $2C_5H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbes Krystallpulver. F: 154° (J.).

N-Äthyl-N'-[β-oxy-α-methyl-butyl]-thioharnstoff $C_8H_{18}ON_2S = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Amino-pentanol-(3) und Äthylsenföl (JÄNECKE, *B.* **32**, 1102). — Krystallmasse (aus Benzol). F: 104—105°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in CS_2.

3. ***Aminoderivate des 2-Methyl-butanols-(2)*** $C_5H_{12}O = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$.

1-Amino-2-methyl-butanol-(2), Methyl-[aminomethyl]-äthyl-carbinol, [β-Oxy-β-methyl-butyl]-amin $C_5H_{13}ON = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Neben $[C_2H_5\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2]_2NH$ beim Erhitzen von 1-Chlor-2-methyl-butanol-(2) mit konz. wäßr. Ammoniak unter Druck auf 125° (RIEDEL, D. R. P. 189481, 194051; *C.* **1907** II, 2003; **1908** I, 1222). Neben $[C_2H_5\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2]_2NH$ durch Einw. von überschüssigem wäßr. Ammoniak auf asymm. Methyl-äthyl-äthylenoxyd (Établissements Poulenc frères, D. R. P. 203082; *C.* **1908** II, 1706). — Flüssig. Kp_{30}: 75—80° (R.). In Wasser in allen Verhältnissen löslich (R.). — Hydrochlorid. Blättchen (aus Aceton-Äther). F: 85° (R., D. R. P. 194051; *C.* **1908** I, 1222).

Methyl-[methylamino-methyl]-äthyl-carbinol, Methyl-[β-oxy-β-methyl-butyl]-amin $C_6H_{15}ON = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Chlor-2-methyl-butanol-(2) und 25%igem alkoh. Methylamin unter Druck bei 125° (RIEDEL, D. R. P. 181175; *C.* **1907** I, 1002). Aus asymm. Methyl-äthyl-äthylenoxyd durch Methylamin in 30%iger Benzol-Lösung unter Druck bei 125° (R., D. R. P. 199148; *C.* **1908** II, 121). — Flüssig. Kp_{52}: 80°.

Methyl-[dimethylamino-methyl]-äthyl-carbinol, Dimethyl-[β-oxy-β-methyl-butyl]-amin $C_7H_{17}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen des 1-Chlor-2-methyl-butanols-(2) mit Dimethylamin in Alkohol (FOURNEAU, *C. r.* **138**, 766) unter Druck auf 125° (RIEDEL, D. R. P. 169746; *C.* **1906** I, 1584). Man setzt 1-Chlor-2-methyl-butanol-(2) mit Trimethylamin in Alkohol um und behandelt das Reaktionsprodukt mit Natronlauge (F., *C. r.* **138**, 766). Durch Erhitzen von asymm. Methyl-äthyl-äthylenoxyd mit Dimethylamin in 30%iger Benzollösung unter Druck auf 125° (R., D. R. P. 199148; *C.* **1908** II, 121). Aus Dimethylaminoaceton oder Dimethylaminoessigsäuremethylester (oder -äthylester) durch Äthylmagnesiumbromid in Äther (R., D. R. P. 169819; *C.* **1906** I, 1586). — Flüssig. Kp_{23}: 57° (F.; R.). In allen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, in kaltem Wasser leichter als in warmem (R.). — Chloroaurat. Leicht zersetzliche Blättchen. In Wasser sehr wenig löslich (R.).

Essigsäureester des Methyl-[dimethylamino-methyl]-äthyl-carbinols $C_9H_{19}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Methyl-[dimethylaminomethyl]-äthyl-carbinol (s. o.) und Essigsäureanhydrid bei 120° (RIEDEL, D. R. P. 169787; *C.* **1906** I, 1682). — Flüssigkeit, die schwach nach Essigsäure riecht. Kp_{32}: 80—85°. Verfärbt sich an der Luft unter Zers. schnell.

Isovaleriansäureester des Methyl-[dimethylamino-methyl]-äthyl-carbinols $C_{12}H_{25}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Methyl-[dimethylaminomethyl]-äthyl-carbinol (s. o.) mit Isovaleriansäureanhydrid auf 120° (R., D. R. P. 169787; *C.* **1906** I, 1682). — Nach Heringen riechende Flüssigkeit. Kp_{32}: 128°. — $C_{12}H_{25}O_2N + HCl$. Blättchen. Erweicht bei 120°. F: 203°. Wirkt schwach anästhetisch.

Diäthylcarbamidsäureester des Methyl-[dimethylamino-methyl]-äthyl-carbinols $C_{12}H_{26}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)[O \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2] \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Methyl-[dimethylaminomethyl]-äthyl-carbinol und Diäthylcarbamidsäurechlorid auf dem Wasserbade (RIEDEL, D. R. P. 169787; *C.* **1906** I, 1682). — Flüssig. Kp_{41}: 135—140°. — Hydrochlorid. Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol und wasserfreiem Äther). F: 144° (Zers.). Löslich in den meisten Lösungsmitteln.

Trimethyl-[β-oxy-β-methyl-butyl]-ammoniumhydroxyd $C_8H_{21}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht aus Dimethyl-[β-oxy-β-methyl-butyl]-amin und Methylbromid (RIEDEL, D. R. P. 195813; *C.* **1908** I, 1224). Analog entsteht das Jodid (R.). — Salze. $C_8H_{20}ON \cdot Br$. Spieße (aus Alkohol + Äther). F: 168—169°. — $C_8H_{20}ON \cdot I$. Prismen (aus Alkohol-Äther). F: 123—125°.

Dimethyl-äthyl-[β-oxy-β-methyl-butyl]-ammoniumhydroxyd $C_9H_{23}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2(C_2H_5) \cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht aus Dimethyl-[β-oxy-β-methyl-butyl]-amin und Äthylbromid unter Druck bei 100° (RIEDEL, D. R. P. 195813; *C.* **1908** I, 1224). Analog wird das Jodid erhalten (R.). — Salze. $C_9H_{22}ON \cdot Br$. Zerfließliche Krystallmasse. — $C_9H_{22}ON \cdot I$. Krystallmasse.

Bis-[β-oxy-β-methyl-butyl]-amin $C_{10}H_{23}O_2N = [CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2]_2NH$. *B.* Neben [β-Oxy-β-methyl-butyl]-amin beim Erhitzen von 1-Chlor-2-methyl-butanol-(2) mit konz. wäßrigem Ammoniak unter Druck auf 125° (RIEDEL, D. R. P. 189481, 194051; *C.* **1907** II, 2003; **1908** I, 1222), sowie durch Einw. von überschüssigem wäßr. Ammoniak auf asymm. Methyl-äthyl-äthylenoxyd (Établissements Poulenc frères, D. R. P. 203082; *C.* **1908** II, 1706). — Dickflüssiges Öl. Kp_{30}: 145° (R.). Unlöslich in Wasser (R.). — Gibt ein bei 200° unter 23 mm Druck siedendes Isovaleriansäure-Derivat (R., D. R. P. 194051; *C.* **1908** I, 1222). — Hydrochlorid. Blättchen (aus Aceton). F: 144°. Schwer löslich in Wasser (R.).

O.N-Diisovaleriansäure-derivat des Methyl-[aminomethyl]-äthyl-carbinols $C_{15}H_{29}O_3N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)[O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Methyl-[aminomethyl]-äthyl-carbinol und Isovalerylchlorid in Gegenwart von Alkali (RIEDEL, D. R. P. 194051; *C.* **1908** I, 1222). — Blättchen (aus Petroläther). F: 50°. Kp_{32}: 190°.

O.N-Bis-β-brom-isovaleriansäure-derivat des Methyl-[aminomethyl]-äthyl-carbinols $C_{15}H_{27}O_3NBr_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)[O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CBr(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CBr(CH_3)_2$. Nadeln (aus Petroläther). F: 74° (RIEDEL, D. R. P. 194051; *C.* **1908** I, 1222).

O.N-Diisovaleriansäure-derivat des Methyl-[methylamino-methyl]-äthyl-carbinols $C_{16}H_{31}O_3N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)[O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Methyl-[methylaminomethyl]-äthyl-carbinol, Isovalerylchlorid und Natronlauge (RIEDEL, D. R. P. 181175; *C.* **1907** I, 1002). — Schwach riechende Flüssigkeit. Kp_{26}: 162°. Unlöslich in Wasser, löslich in konz. Säuren.

3-Amino-2-methyl-butanol-(2), Dimethyl-[α-amino-äthyl]-carbinol $C_5H_{13}ON = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Aus 3-Chlor-2-methyl-butanol-(2) und 33%igem wäßr. Ammoniak (unter intermediärer Bildung von Trimethyl-äthylenoxyd) (KRASSUSKI, *C. r.* **146**,

238; Ж. 40, 160; *C.* **1908** II, 580). Aus Trimethyl-äthylenoxyd und 33%igem wäßr. Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 100° (K.). Aus Alaninäthylester und Methylmagnesiumjodid in Äther (K.). — Krystalle. F: 26°. Kp_{743}: 157—158°. D^{15}_{15}: 0,9291; D^{20}_{20}: 0,9251. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther. — $2C_5H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Prismen.

1.2[1]-Diamino-2-methyl-butanol-(2), Bis-[aminomethyl]-äthyl-carbinol, β-Oxy-β-äthyl-trimethylendiamin $C_5H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_2 \cdot NH_2)_2 \cdot OH$. *B.* Aus 1.2[1]-Dichlor-2-methyl-butanol-(2) und 20%igem wäßr. Ammoniak (BAYER & Co., D. R. P. 173610; *C.* **1906** II, 932). — Dickes Öl. Kp_{16}: 115°. Leicht löslich in Wasser.

Bis-[dimethylamino-methyl]-äthyl-carbinol $C_9H_{22}ON_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C[CH_2 \cdot N(CH_3)_2]_2 \cdot OH$. *B.* Man erhitzt 1.2[1]-Dichlor-2-methyl-butanol-(2) mit Dimethylamin bezw. Trimethylamin in Wasser unter Druck auf 180° und behandelt das Reaktionsprodukt mit Natronlauge (BAYER & Co., D. R. P. 173610; *C.* **1906** I, 932). — Öl. Kp_{17}: 87°. Destilliert auch bei gewöhnlichem Druck unzersetzt. — $C_9H_{22}ON_2 + HCl$. Krystallinisch. In Wasser äußerst leicht löslich. — Monohydrojodid. Krystalle.

Isovaleriansäureester des Bis-[dimethylamino-methyl]-äthyl-carbinols $C_{14}H_{30}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C[CH_2 \cdot N(CH_3)_2]_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Bis-[dimethylaminomethyl]-äthyl-carbinol, Isovaleriansäurechlorid und Kalilauge (BAYER & Co., D. R. P. 173631; *C.* **1906** II, 933). — Flüssig. Kp_{16}: 137°. — Monohydrojodid. Krystalle. Leicht löslich in heißem Wasser, sehr wenig in kaltem Wasser.

Äthylkohlensäureester des Bis-[dimethylamino-methyl]-äthyl-carbinols $C_{12}H_{26}O_3N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C[CH_2 \cdot N(CH_3)_2]_2 \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Bis-[dimethylaminomethyl]-äthyl-carbinol, Chlorameisensäureäthylester und Kalilauge (BAYER & Co., D. R. P. 173631; *C.* **1906** II, 933). — Öl. Kp_{17}: 129°. — Monohydrochlorid. Krystallmehl. F: 160°. Leicht löslich in Wasser.

[Dimethylamino-methyl]-[diäthylamino-methyl]-äthyl-carbinol $C_{11}H_{26}ON_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(OH)[CH_2 \cdot N(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. Flüssig. Kp_{16}: 107° (BAYER & Co., D. R. P. 173610; *C.* **1906** II, 932).

4. ***Amino-oxy-Verbindung*** $C_5H_{13}ON$, gewonnen aus Fuselölamylen (Bd. I, S. 214). Vgl. darüber: WURTZ, *A. Spl.* 7, 89; RADZISZEWSKI, SCHRAMM, *B.* 17, 838.

6. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_6H_{14}O$.

1. ***Aminoderivat des Hexanols-(1)*** $C_6H_{14}O = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$.

Über eine Verbindung $C_6H_{15}ON$, der möglicherweise die Formel $H_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ zukommt, vgl. bei ε-Amino-capronsäure-anhydrid (Syst. No. 3179).

2. ***Aminoderivat eines Hexanols*** $C_6H_{14}O$ ***mit ungewisser Stellung des Hydroxyls.***

3-Amino-hexanol-(2) $C_6H_{15}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ oder **2-Amino-hexanol-(3)** $C_6H_{15}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von symm. Methyl-propyl-äthylenoxyd mit 33%igem wäßr. Ammoniak im Rohr auf 100° (KRASSUSKI, DUDA, Ж. 39, 1064; *C.* **1908** I, 809; *J. pr.* [2] 77, 87). Beim Erhitzen von 3-Chlor-hexanol-(2) (Bd. I, S. 408) mit 33%igem wäßr. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° (intermediär entsteht symm. Methyl-propyl-äthylenoxyd) (K., D.). — Flüssig. Kp_{750}: 189,5—190,5°. D^0_0: 0,9283; D^{20}_{20}: 0,9141. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther.

3. ***Aminoderivate des 2-Methyl-pentanols-(2)*** $C_6H_{14}O = (CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

1-Dimethylamino-2-methyl-pentanol-(2), Methyl-[dimethylamino-methyl]-propyl-carbinol, Dimethyl-[β-oxy-β-methyl-n-amyl]-amin $C_8H_{19}ON = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen des 1-Chlor-2-methyl-pentanols-(2) mit Dimethylamin und Alkohol (FOURNEAU, *C. r.* 138, 767) unter Druck auf etwa 130° (RIEDEL, D. R. P. 169746; *C.* **1906** I, 1584). Man erhitzt 1-Chlor-2-methyl-pentanol-(2) mit Trimethylamin in Alkohol und behandelt das Reaktionsprodukt mit Natronlauge (F.). Aus Dimethylaminoaceton und Propylmagnesiumbromid in Äther (R., D. R. P. 169819; *C.* **1906** I, 1586). — Flüssig. Kp_{35}: 78° (F.; R.). Sehr leicht löslich in Wasser (R.).

4-Amino-2-methyl-pentanol-(2), Dimethyl-[β-amino-propyl]-carbinol, [γ-Oxy-α.γ-dimethyl-butyl]-amin, „Oxy-β-isohexylamin“ $C_6H_{15}ON = (CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot$

$CH(NH_2)\cdot CH_3$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Reduktion von α-Mesityloxim (Bd. I, S. 738) mit Natrium und absolutem Alkohol (KERP, *A.* **290**, 151). Bei der Reduktion des 2-Methyl-pentanol-(2)-oxims-(4) (Bd. I, S. 837) mit Natrium in warmer alkoh. Lösung oder mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung (KOHN, LINDAUER, *M.* **23**, 756). — Schwach aminartig riechende Krystalle. Erweicht bei 29° (Ko., L.). Schmilzt bei 35—36° (Ko., L.). Kp_{745}: 174° (Ko., L.). Löslich in warmem Wasser, Alkohol, Äther und Benzol (Ko., L.). — Gibt beim Kochen mit Chromtrioxyd und verd. Schwefelsäure Aceton, Alanin und Essigsäure (Ko., *M.* **26**, 951). Mit Propionaldehyd entsteht Trimethyl-äthyl-tetrahydro-metoxazin $\begin{matrix}(CH_3)_2C\text{——}O\text{——}CH\cdot C_2H_5\\ H_2C-CH(CH_3)-NH\end{matrix}$ (Syst. No. 4190), mit Benzaldehyd die analoge Verbindung $C_{13}H_{19}ON$ (Syst. No. 4194) (Ko., *M.* **26**, 954). — $C_6H_{15}ON + HCl$. Weiße zerfließliche Masse (Ko., L.). — Oxalat $2C_6H_{15}ON + C_2H_2O_4$. Blättchen (aus Alkohol). F: 211—212° (Zers.) (Ko., L.), 206° (KE.). — $2C_6H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Krystalle (Ko., L.).

Trimethyl-[γ-oxy-α.γ-dimethyl-butyl]-ammoniumhydroxyd $C_9H_{23}O_2N = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus 4-Amino-2-methyl-pentanol-(2) in Methylalkohol mit Methyljodid (Ko., *M.* **25**, 848). — Salze. $C_9H_{22}ON\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 106—108°. — $2C_9H_{22}ON\cdot Cl + PtCl_4$. Blättrige Krystalle (aus Alkohol + verd. Salzsäure).

4. ***Aminoderivate des 2-Methyl-pentanols-(4)*** $C_6H_{14}O = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$.

2-Amino-2-methyl-pentanol-(4), Methyl-[β-amino-isobutyl]-carbinol, [γ-Oxy-α.α-dimethyl-butyl]-amin, Diacetonalkamin $C_6H_{15}ON = (CH_3)_2C(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von Diacetonamin (S. 322) in wäßrig-alkoholischem Ammoniak mit Natriumamalgam (HEINTZ, *A.* **183**, 291). Durch Reduktion von Diacetonamin (aus 50 g Diacetonamindioxalat) in 400 ccm Wasser mit dem Dreifachen der theoretischen Menge 2%igen Natriumamalgams (KAHAN, *B.* **30**, 1318). Durch Reduktion von Diacetonamin in salzsaurer Lösung mit Natriumamalgam (KOHN, *M.* **25**, 141). Durch Reduktion von Diacetonhydroxylamin mit der 6-fachen Menge 2½%igem Natriumamalgam in schwach saurer Lösung (HARRIES, JABLONSKI, *B.* **31**, 1378). — Schwach ammoniakalisch riechende Flüssigkeit. Ist bei gewöhnlicher Temp. flüchtig (HE.). Seine Dämpfe bilden mit HCl Nebel (HE.). Kp: 174—175°; mit Wasser, Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischbar (HE.). Zieht an der Luft CO_2 an (HE.). — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure bezw. Bromwasserstoffsäure 4-Chlor- bezw. 4-Brom-2-amino-2-methyl-pentan (KA.). Liefert beim Erhitzen mit Benzylchlorid Benzyldiacetonalkamin und Tribenzylamin (Ko., *M.* **28**, 538). Gibt mit Formaldehyd Trimethyl-tetrahydro-metoxazin $\begin{matrix}H_2C\cdot CH(CH_3)\cdot O\\ (CH_3)_2C\cdot NH\text{——}CH_2\end{matrix}$ (Syst. No. 4190) (Ko., *M.* **25**, 820, 851). Reagiert mit Chlorameisensäureester unter Bildung der Verbindung $\begin{matrix}H_2C\cdot CH(CH_3)\cdot O\\ (CH_3)_2C\cdot NH\text{——}CO\end{matrix}$ (Syst. No. 4271) (Ko., *M.* **26**, 942). Liefert mit Senfölen Thioharnstoffe $R\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$, die sich in Pseudothioharnstoffe $\begin{matrix}H_2C\cdot CH(CH_3)\cdot S\\ (CH_3)_2C\text{——}NH\text{——}C:N\cdot R\end{matrix}$ (Syst. No. 4271) überführen lassen (KA.). Gibt in wäßr. Lösung mit Äthylenoxyd N-[β-Oxy-äthyl]-diacetonalkamin (Ko., *M.* **26**, 945). — Hydrochlorid. Sirup (HE.). — $2C_6H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Krystalle. Monoklin prismatisch (LÜDECKE, *J.* **1882**, 499; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 102). In heißem Wasser leicht löslich (HE.).

Methyl-[β-methylamino-isobutyl]-carbinol, N-Methyl-diacetonalkamin $C_7H_{17}ON = (CH_3)_2C(NH\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Man schüttelt Mesityloxyd mit 33%iger wäßr. Methylaminlösung, säuert nach ½-stdg. Stehen mit verd. Salzsäure an und reduziert mit Natriumamalgam in saurer Lösung (KOHN, *M.* **25**, 137). — Ammoniakalisch riechende Flüssigkeit. Kp_{750}: 184,5—185,5° (K., *M.* **25**, 139). — Verhalten gegen siedende Jodwasserstoffsäure: GOLDSCHMIEDT, *M.* **28**, 1065. Gibt mit Chlorameisensäureester die Verbindung $\begin{matrix}H_2C\cdot CH(CH_3)\cdot O\\ (CH_3)_2C-N(CH_3)-CO\end{matrix}$ (Syst. No. 4271) (K., *M.* **26**, 943). Liefert in Wasser mit Äthylenoxyd N-Methyl-N-[β-oxy-äthyl]-diacetonalkamin (K., *M.* **26**, 947). — $C_7H_{17}ON + HCl + AuCl_3$. Krystalle. F: 101—103° (K., *M.* **26**, 948). — $2C_7H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle (K., *M.* **25**, 139).

Methyl-[β-dimethylamino-isobutyl]-carbinol, N.N-Dimethyl-diacetonalkamin $C_8H_{19}ON = (CH_3)_2C[N(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Man schüttelt Mesityloxyd mit einer

33%igen wäßr. Lösung von Dimethylamin, säuert nach 8-stdg. Stehen in einer Kältemischung mit verd. Salzsäure an und reduziert in salzsaurer Lösung bei 0° bis —5° mit Natriumamalgam (KOHN, SCHLEGL, *M.* **28**, 521; vgl. K., *M.* **25**, 139). — Ammoniakalisch riechende Flüssigkeit. Kp: 188—189° (K., SCH.). — $C_8H_{19}ON + HCl + AuCl_3$. Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei etwa 185° nach vorheriger Dunkelfärbung (K., *M.* **26**, 949). — $2C_8H_{19}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangerotes Krystallmehl (K., *M.* **25**, 141).

Trimethyl-diacetonalkammoniumhydroxyd $C_9H_{23}O_2N = (CH_3)_2C[N(CH_3)_3\cdot OH]\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Das Jodid entsteht aus Diacetonalkamin und Methyljodid in methylalkoh. Lösung (KOHN, *M.* **25**, 141). Das Jodid entsteht bei der Einw. von Methyljodid auf N-Methyl-diacetonalkamin oder N.N-Dimethyl-diacetonalkamin (K., *M.* **25**, 145, 146). — Salze. Jodid. Weißer, leicht zersetzlicher Niederschlag. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — $C_9H_{22}ON\cdot Cl + AuCl_3$. Goldgelbe Nädelchen. F: 157—159°.

Methyl-[β-äthylamino-isobutyl]-carbinol, N-Äthyl-diacetonalkamin $C_8H_{19}ON = (CH_3)_2C(NH\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Man schüttelt Mesityloxyd mit einer 34%igen wäßr. Äthylaminlösung, neutralisiert nach 4-stdg. Stehen in einer Kältemischung mit verd. Salzsäure und reduziert mit Natriumamalgam unter 0° in schwach salzsaurer Lösung (KOHN, MORGENSTERN, *M.* **28**, 485; vgl. K., *M.* **25**, 841). — Flüssig. Kp: 189—191° (K.) — Gibt mit Formaldehyd N-Äthyl-trimethyl-tetrahydro-metoxazin (Syst. No. 4190) (K.) — $2C_8H_{19}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Krystalle (aus verd. Alkohol) (K.).

Methyl-[β-methyläthylamino-isobutyl]-carbinol, N-Methyl-N-äthyl-diacetonalkamin $C_9H_{21}ON = (CH_3)_2C[N(CH_3)\cdot C_2H_5]\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Methyl-diacetonalkamin und Äthyljodid auf dem Wasserbade (K., M., *M.* **28**, 496). — Aminartig riechende Flüssigkeit. Kp: 197—198°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — Gibt bei 5-stdg. Erhitzen mit konz. Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 100° ein sirupöses Prod., das bei der Destillation mit konz. wäßr. Kalilauge 2-[Methyläthylamino]-2-methyl-penten-(4) liefert. — $2C_9H_{21}ON + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus Wasser).

Dimethyl-äthyl-diacetonalkammoniumhydroxyd $C_{10}H_{25}O_2N = (CH_3)_2C[N(CH_3)_2(C_2H_5)\cdot OH]\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Das Jodid entsteht aus N.N-Dimethyl-diacetonalkamin und C_2H_5I im geschlossenen Rohr bei 100° (KOHN, SCHLEGL, *M.* **28**, 521), ferner aus N-Methyl-N-äthyl-diacetonalkamin und CH_3I bei gewöhnlicher Temp. (K., MORGENSTERN, *M.* **28**, 498). — Salze. Jodid. Nadeln (K., M.). — $C_{10}H_{24}ON\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Schuppen (aus Wasser). Sintert bei 86°. Schmilzt bei 90° (K., M.). — $2C_{10}H_{24}ON\cdot Cl + PtCl_4$ (K., M.). Orangegelbe Krystalle. Zersetzt sich bei 156—158° (K., SCH.).

Methyl-[β-diäthylamino-isobutyl]-carbinol, N.N-Diäthyl-diacetonalkamin $C_{10}H_{23}ON = (CH_3)_2C[N(C_2H_5)_2]\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus Diacetonalkamin und C_2H_5I in Gegenwart von Alkali (Chem. Fabr. Schering, D. R. P. 181287; *C.* **1907** I, 1649). — Öl. Kp: 204—206°.

Methyl-[β-propylamino-isobutyl]-carbinol, N-Propyl-diacetonalkamin $C_9H_{21}ON = (CH_3)_2C(NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus Diacetonalkamin und Propyljodid (Chem. Fabr. Sch., D. R. P. 181287; *C.* **1907** I, 1649). — Flüssig. Kp: 206,5° bis 207,5°.

Methyl-[β-methylpropylamino-isobutyl]-carbinol, N-Methyl-N-propyl-diacetonalkamin $C_{10}H_{23}ON = (CH_3)_2C[N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3]\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Methyl-diacetonalkamin und Propyljodid (KOHN, SCHLEGL, *M.* **28**, 516). — Flüssig. Kp: 213—215°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. — Verhalten gegen siedende Jodwasserstoffsäure: GOLDSCHMIEDT, *M.* **28**, 1065. — Chloroaurat. Krystallpulver. Zersetzt sich beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser (K., SCH.). — $2C_{10}H_{23}ON + 2HCl + PtCl_4$. Körnige rötlichgelbe Kryställchen. Zersetzt sich bei 195° (K., SCH.).

Dimethyl-propyl-diacetonalkammoniumhydroxyd $C_{11}H_{27}O_2N = (CH_3)_2C[N(CH_3)_2(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot OH]\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Das Jodid entsteht aus N-Methyl-N-propyl-diacetonalkamin und CH_3I (K., SCH., *M.* **28**, 518). — Salze. Chloroaurat. Lichtgelber Niederschlag. Zersetzt sich mit heißem Wasser. — $2C_{11}H_{26}ON\cdot Cl + PtCl_4$. Rötliche Krystalle. Zersetzt sich bei 150°. Leicht löslich in Wasser.

Methyl-[β-methylallylamino-isobutyl]-carbinol, N-Methyl-N-allyl-diacetonalkamin $C_{10}H_{21}ON = (CH_3)_2C[N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2]\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Methyl-diacetonalkamin und Allyljodid (K., SCH., *M.* **28**, 514). — Lauchartig riechendes Öl. Kp: 212—215°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. — $2C_{10}H_{21}ON + 2HCl + PtCl_4$. Körnige orangefarbene Krystalle. Zersetzt sich bei 191,5°.

Dimethyl-allyl-diacetonalkammoniumhydroxyd $C_{11}H_{25}O_2N = (CH_3)_2C[N(CH_3)_2\cdot(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot OH]\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Das Jodid entsteht aus N-Methyl-N-allyl-diaceton-amin und CH_3I (K., SCH., *M.* **28**, 516). — Chloroplatinat $2C_{11}H_{24}ON\cdot Cl + PtCl_4$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

Methyl-[β-(β-oxy-äthyl)-amino-isobutyl]-carbinol, N-[β-Oxy-äthyl]-diacetonalkamin $C_8H_{19}O_2N$ = $(CH_3)_2C(NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus Diacetonalkamin in wäßr. Lösung mit Äthylenoxyd (KOHN, *M.* **26**, 945). — Flüssig. Kp_{13-14}: 154° bis 155°. Löslich in Wasser unter Erwärmung. — $2C_8H_{19}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Methyl-[β-(methyl-β-oxy-äthyl-amino)-isobutyl]-carbinol, N-Methyl-N-[β-oxy-äthyl]-diacetonalkamin $C_9H_{21}O_2N$ = $(CH_3)_2C[N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH]\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Methyl-diacetonalkamin in wäßr. Lösung mit Äthylenoxyd (KOHN, *M.* **26**, 947). — Flüssig. Kp_{11}: 146° (K.). Löslich in Wasser unter Erwärmung (K.). — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure und verd. Schwefelsäure Sarkosin, Aceton, Essigsäure und CO_2 (K., SCHLEGL, *M.* **28**, 513). — $2C_9H_{21}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Ockerfarbiger Niederschlag (K.).

Methyl-[β-(methyl-β-acetoxy-äthyl-amino)-isobutyl]-carbin-acetat, O.O-Diacetat des N-Methyl-N-[β-oxy-äthyl]-diacetonalkamins $C_{13}H_{25}O_4N$ = $(CH_3)_2C[N(CH_3)(CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)]\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Methyl-N-oxyäthyl-diacetonalkamin (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (KOHN, SCHLEGL, *M.* **28**, 512). — Flüssig. Kp_{15}: 159°; Kp_{17}: 160°. Schwerer als Wasser. Unlöslich in Wasser. Löslich in verd. Salzsäure.

N-Äthyl-N'-[γ-oxy-α.α-dimethyl-butyl]-thioharnstoff $C_9H_{20}ON_2S$ = $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Diacetonalkamin und Äthylsenföl (KAHAN, *B.* **30**, 1325). — Krystalle. F: 198,5°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol und Essigester und in konz. Salzsäure, schwer in Wasser. Wird bei 100° von konz. Salzsäure in

$$\begin{array}{l} H_2C\cdot CH(CH_3)\cdot S \\ (CH_3)_2C{-}{-}NH{-}{-}C{:}N\cdot C_2H_5 \end{array}$$ (Syst. No. 4271) übergeführt.

5-Amino-2-methyl-pentanol-(4), β-Oxy-α-amino-δ-methyl-pentan, Aminomethyl-isobutyl-carbinol, [β-Oxy-δ-methyl-n-amyl]-amin $C_6H_{15}ON$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion des 5-Nitro-2-methyl-pentanols-(4) (Bd. I, S. 410 bis 411) mit Aluminiumamalgam und Wasser (MOUSSET, *C.* **1902** I, 400). — Flüssigkeit von Fischgeruch. Kp_{765}: 198—200°. D^{17}: 0,890. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther. — Pikrolonat s. bei Pikrolonsäure, Syst. No. 3561. — $2C_6H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$. Ziemlich löslich in Wasser, weniger in Alkohol und Äther.

5. ***Aminoderivate des 2-Methyl-pentanols-(5)*** $C_6H_{14}O$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$.

4-Amino-2-methyl-pentanol-(5), α-Oxy-β-amino-δ-methyl-pentan, β-Amino-δ-methyl-n-amylalkohol, [γ-Methyl-α-oxymethyl-butyl]-amin $C_6H_{15}ON$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Reduktion des 4-Nitro-2-methyl-pentanols-(5) (Bd. I, S. 411) mit Aluminiumamalgam und Wasser (MOUSSET, *C.* **1902** I, 400). — Widrig riechende Flüssigkeit. Kp_{768}: 198—200°. D^{13}: 0,9173. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther. — Pikrolonat s. bei Pikrolonsäure, Syst. No. 3561. — $2C_6H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$. Löslich in Wasser, schwer löslich in Äther.

N.N'-Bis-[γ-methyl-α-oxymethyl-butyl]-oxamid $C_{14}H_{28}O_4N_2$ = $[(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot NH\cdot CO-]_2$. *B.* Aus 4-Amino-2-methyl-pentanol-(5) und Oxalester (MOUSSET, *C.* **1902** I, 400). — Nadeln. F: 99—100°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther.

6. ***Aminoderivate des 3-Methyl-pentanols-(3)*** $C_6H_{14}O$ = $(C_2H_5)_2\cdot C(OH)\cdot CH_3$.

3-Dimethylaminomethyl-pentanol-(3), Dimethylaminomethyl-diäthyl-carbinol $C_8H_{19}ON$ = $(C_2H_5)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Chlormethyl-diäthyl-carbinol und Dimethylamin in Benzol oder Alkohol unter Druck bei etwa 130° (RIEDEL, D. R. P. 169746; *C.* **1906** I, 1584). — Flüssig. Kp_{23}: 76—79° (R.). $Kp_{12,5}$: 62,5—63,5°; Kp: 172° (SÜSSKIND, *B.* **39**, 226). Sehr leicht löslich in Wasser (R.).

3-Diäthylaminomethyl-pentanol-(3), Diäthylaminomethyl-diäthyl-carbinol $C_{10}H_{23}ON$ = $(C_2H_5)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Man zersetzt das aus Diäthylaminoessigsäureäthylester und Äthylmagnesiumjodid entstehende Prod. mit Wasser (PAAL, WEIDENKAFF, *B.* **39**, 811). — Öl. Kp: ca. 190°; Kp_{35}: 80—85° (P., W.); Kp_{20}: 89—90° (SÜSSKIND, *B.* **39**, 226). Mischbar mit Alkohol, Äther, Benzol, schwer löslich in Wasser (P., W.). Liefert mit Goldchlorid ein Salz vom Schmelzpunkt 112—114°, dem vielleicht ein Amin $C_{10}H_{21}N$ zugrunde liegt (P., W.). — $C_{10}H_{23}ON + H_2SO_4$. Nadeln. F: ca. 74—76° (P., W.). — $2C_{10}H_{23}ON + 2HCl + PtCl_4$. Rotbraune Säulen. F: 130—132° (P., W.).

7. ***Aminoderivat des 2.3-Dimethyl-butanols-(2)*** $C_6H_{14}O$ = $(CH_3)_2CH\cdot C(OH)(CH_3)_2$.

3-Amino-2.3-dimethyl-butanol-(2), Dimethyl-[α-amino-isopropyl]-carbinol $C_6H_{15}ON = (CH_3)_2C(NH_2)\cdot C(OH)(CH_3)_2$. *B.* Bei der Reduktion der Verbindung $C_6H_{12}O_4N_2$ (aus Tetramethyläthylen und N_2O_5, Bd. I, S. 219) (DEMJANOW, *C.* **1899** I, 1064). Beim Erhitzen von Tetramethyläthylenoxyd oder von Tetramethyläthylen-chlorhydrin (letztenfalls unter intermediärer Bildung von Tetramethyläthylenoxyd) mit 33 %igem wäßr. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° (KRASSUSKI, DUDA, *J. pr.* [2] **77**, 93, 97; Ж. **39**, 1070, 1074; *C.* **1908** I, 810). — Sirup. Erstarrt beim Abkühlen und schmilzt dann zwischen 0° und +2°; Kp_{756}: 162—164°; D_0^0: 0,9335; D_{20}^{20}: 0,9176 (K., DU.). Gibt mit Wasser ein Hydrat $C_6H_{15}ON + 6H_2O$, das in Tafeln krystallisiert und bei 30—32° schmilzt (K., DU.). — Gibt mit Natriumnitrit und Essigsäure Pinakon und Pinakolin (K., DU.). — Hydrochlorid. F: 78—80° (K., DU.). — $2C_6H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$ (K., DU.).

7. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_7H_{16}O$.

1. *Aminoderivate des 2-Methyl-hexanols-(5)* $C_7H_{16}O = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$.

3-Methylamino-2-methyl-hexanol-(5), Methyl-[β-methylamino-isoamyl]-carbinol $C_8H_{19}ON = (CH_3)_2CH\cdot CH(NH\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Man läßt 33 %ige Methylaminlösung auf Isobutylidenaceton einwirken und reduziert das Reaktionsprodukt in verd. Salzsäure mit Natriumamalgam (KOHN, *M.* **28**, 426). — Öl. Kp: 199—202°. — Gibt mit Formaldehyd die Verbindung $\begin{array}{c} H_2C\cdot CH(CH_3)\cdot O \\ (CH_3)_2CH\cdot CH\cdot N(CH_3)\cdot CH_2 \end{array}$ (Syst. No. 4190).

Trimethyl-[γ-oxy-α-isopropyl-butyl]-ammoniumhydroxyd $C_{10}H_{25}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot CH[N(CH_3)_3\cdot OH]\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Das Jodid entsteht aus 3-Methylamino-2-methyl-hexanol-(5) in Methylalkohol durch Methyljodid (K., *M.* **28**, 428). — Chloroaurat $C_{10}H_{24}ON\cdot Cl + AuCl_3$. Blätter (aus Wasser). Schmilzt unscharf zwischen 105° und 114°.

2. *Aminoderivat des 3-Äthyl-pentanols-(3)* $C_7H_{16}O = (C_2H_5)_3C\cdot OH$.

1-Diäthylamino-3-äthyl-pentanol-(3), Diäthyl-[β-diäthylamino-äthyl]-carbinol $C_{11}H_{25}ON = (C_2H_5)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diäthyl-[β-chlor-äthyl]-carbinol und Diäthylamin im geschlossenen Rohr bei 100° (MAIRE, *Bl.* [4] **3**, 283). — Flüssig. Kp_7: 93° bis 95°. — Spaltet bei der Einw. von Benzoylchlorid Wasser ab.

3. *Aminoderivate des 2.4-Dimethyl-pentanols-(2)* $C_7H_{16}O = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)_2$.

1-Dimethylamino-2.4-dimethyl-pentanol-(2), Methyl-[dimethylamino-methyl]-isobutyl-carbinol $C_9H_{21}ON = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Methylchlormethyl-isobutylcarbinol und Dimethylamin in Benzol oder Alkohol bei etwa 130° (RIEDEL, D. R. P. 169746; *C.* **1906** I, 1584). — Flüssig. Kp_{34}: 82°.

4-Amino-2.4-dimethyl-pentanol-(2), Dimethyl-[β-amino-isobutyl]-carbinol $C_7H_{17}ON = (CH_3)_2C(NH_2)\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Diacetonamin in äther. Lösung (KOHN, *M.* **28**, 1049). — Flüssig. Kp_{19-20}: 82°. Färbt sich an der Luft allmählich gelbbraun und zieht rasch Kohlensäure an. — Oxalat $2C_7H_{17}ON + C_2H_2O_4$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 212° (Zers.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — $2C_7H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$. Ziegelrote Tafeln. Löslich in heißem Wasser.

Trimethyl-[γ-oxy-α.α-dimethyl-isoamyl]-ammoniumhydroxyd $C_{10}H_{25}O_2N = (CH_3)_2C[N(CH_3)_3\cdot OH]\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)_2$. *B.* Das Jodid entsteht aus 4-Amino-2.4-dimethyl-pentanol-(2) in Methylalkohol mit Methyljodid (KOHN, *M.* **28**, 1052). — Chloroaurat $C_{10}H_{24}ON\cdot Cl + AuCl_3$. Blättrige goldgelbe Krystalle (aus Wasser). F: 142—143°.

8. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_8H_{18}O$.

1. *Aminoderivate des 2-Methyl-heptanols-(6)* $C_8H_{18}O = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$.

4-Methylamino-2-methyl-heptanol-(6) $C_9H_{21}ON = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Man gibt α-Isomethylheptenon (Bd. I, S. 743) mit 33 %iger Methylaminlösung bei —10° bis —20° zusammen und reduziert das Reaktionsprodukt in verd. Salzsäure mit Natriumamalgam bei —4° bis —6° (KOHN, GIACONI, *M.* **28**, 465). — Gewürzartig riechende Flüssigkeit. Kp_{16}: 106—107°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol

und Äther. — Gibt mit Formaldehyd die Verbindung $\overset{H_2C\text{——}CH(CH_3)\cdot O}{(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH-N(CH_3)-CH_2}$ (Syst. No. 4190) und mit Chlorameisensäureester in Äther die Verbindung $\overset{H_2C\text{——}CH(CH_3)\cdot O}{(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH-N(CH_3)-CO}$ (Syst. No. 4271).

Trimethyl-[γ-oxy-α-isobutyl-butyl]-ammoniumhydroxyd $C_{11}H_{27}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH[N(CH_3)_3\cdot OH]\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Das Jodid entsteht aus 4-Methylamino-2-methyl-heptanol-(6) in Methylalkohol mit Methyljodid (K., G., *M.* **28**, 466). — Chloroaurat $C_{11}H_{26}ON\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Schuppen (aus Wasser). F: 120°.

4-[Methyl-(β-oxy-äthyl)-amino]-2-methyl-heptanol-(6) $C_{11}H_{25}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH[N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH]\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methylamino-2-methyl-4-heptanol-(6) in wäßr. Suspension mit Äthylenoxyd (K., G., *M.* **28**, 471). — Dickes Öl. Kp_{13}: 161—162°. Löslich in Alkohol und Äther.

N-Nitroso-Derivat des 4-Methylamino-2-methyl-heptanols-(6) $C_9H_{20}O_2N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH[N(CH_3)\cdot NO]\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methylamino-2-methyl-heptanol-(6) in verd. Schwefelsäure mit Natriumnitrit (K., G., *M.* **28**, 467). — Dunkelgelbes Öl.

2. *Aminoderivate des 2.5-Dimethyl-hexanols-(2)* $C_8H_{18}O = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)_2$.

1-Amino-2.5-dimethyl-hexanol-(2), Methyl-[aminomethyl]-isoamyl-carbinol, [β-Oxy-β.ε-dimethyl-n-hexyl]-amin $C_8H_{19}ON = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Methyl-chlormethyl-isoamyl-carbinol mit konz. wäßr. oder alkoh. Ammoniak unter Druck auf 125°, neben Bis-[β-oxy-β.ε-dimethyl-n-hexyl]-amin (s. u.) (Riedel, D. R. P. 189481; *C.* **1907** II, 2003). Beim Erwärmen von asymm. Methyl-isoamyl-äthylenoxyd mit wäßr. Ammoniak unter Druck auf 100°, neben Bis-[β-oxy-β.ε-dimethyl-n-hexyl]-amin [Établissements Poulenc frères, D. R. P. 203082; *C.* **1908** II, 1706). — Flüssig. Kp_{68}: 125° (R.). — Hydrochlorid. Hygroskopisch. Sehr leicht löslich in Wasser (R.).

Methyl-[dimethylamino-methyl]-isoamyl-carbinol, Dimethyl-[β-oxy-β.ε-dimethyl-n-hexyl]-amin $C_{10}H_{23}ON = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Methyl-chlormethyl-isoamylcarbinol und Dimethylamin in Alkohol oder Benzol unter Druck bei etwa 130° (Fourneau, *C. r.* **138**, 766; Riedel, D. R. P. 169746; *C.* **1906** I, 1584). Man erhitzt Methyl-chlormethyl-isoamyl-carbinol mit Trimethylamin in Gegenwart von Alkohol und behandelt das Reaktionsprodukt mit Natronlauge (F., *C. r.* **138**, 766). Beim Erhitzen von asymm. Methyl-isoamyl-äthylenoxyd mit Dimethylamin in Benzol unter Druck auf 125° (R., D. R. P. 199148; *C.* **1908** II, 121). Aus Dimethylaminoaceton und Isoamylmagnesiumbromid in Äther (R., D. R. P. 169819; *C.* **1906** I, 1586). — Flüssig. Kp_{24}: 98° bis 99°; in Wasser schwer löslich; färbt sich an der Luft (R., D. R. P. 169746; *C.* **1906** I, 1584).

Bis-[β-oxy-β.ε-dimethyl-n-hexyl]-amin $C_{16}H_{35}O_2N = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH_2]_2NH$. *B.* Beim Erhitzen von Methyl-chlormethyl-isoamyl-carbinol mit konz. wäßr. oder alkoh. Ammoniak unter Druck auf 125°, neben Methyl-[aminomethyl]-isoamyl-carbinol (s. o.) (R., D. R. P. 189481; *C.* **1907** II, 2003). Beim Erhitzen von Methyl-isoamyl-äthylenoxyd mit wäßr. Ammoniak unter Druck auf 100°, neben Methyl-[aminomethyl]-isoamylcarbinol (Établissements Poulenc frères, D. R. P. 203082; *C.* **1908** II, 1706). — Sirupöse Flüssigkeit, die bald erstarrt. Kp_{46}: 206—207° (R.). — Hydrochlorid. Schwer löslich in Wasser (R.).

3. *Aminoderivat des 2.5-Dimethyl-hexanols-(3)* $C_8H_{18}O = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)_2$.

5-Amino-2.5-dimethyl-hexanol-(3) $C_8H_{19}ON = (CH_3)_2C(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Neben 3-Oxy-2.2.5.5-tetramethyl-pyrrolidin bei der Reduktion des 3-Oxo-2.2.5.5-tetramethyl-pyrrolidins (Syst. No. 3179) mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung; zur Trennung beider Amine wird die verschiedene Löslichkeit ihrer Hydrochloride in Aceton benutzt (Pauly, Boehm, *B.* **34**, 2291; P., *A.* **322**, 123). — Prismen. F: 26°. $Kp_{11,5}$: 87,8° bis 88°. — Hydrochlorid. Prismen (aus Aceton). Sehr hygroskopisch. Äußerst leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in 7 Tln. Aceton. — $2C_8H_{19}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Täfelchen (aus Alkohol), die wahrscheinlich 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Schmilzt getrocknet bei 170°. Leicht löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol.

9. **Aminoderivat des 2.6-Dimethyl-heptanols-(4)** $C_9H_{20}O = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$.

2.6-Diamino-2.6-dimethyl-heptanol-(4), Bis-[β-amino-isobutyl]-carbinol, Triacetonalkadiamin $C_9H_{22}ON_2 = (CH_3)_2C(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C(NH_2)(CH_3)_2$. *B.* Bei der Reduktion von Triacetondihydroxylamin (Syst. No. 384) oder seinem Anhydrid mit starkem Natriumamalgam in verd. schwefelsaurer Lösung (HARRIES, LEHMANN, *B.* **30**, 2735). Durch Reduktion von Triacetondiamin (S. 325), z. B. mit Natriumamalgam (Chem. Fabrik Schering, D. R. P. 96657, 98705; *C.* **1898** II, 157, 951). — Prismen (aus Äther). F: 98–99° (H., L.). Kp: 205–210° (H., L.). Leicht löslich in Alkohol und Wasser, weniger in Äther und Petroläther (H., L.). — Geht durch erschöpfende Methylierung mit Methyljodid unter Zulauf von Alkali in 2.6-Dimethyl-heptadien-(1.6)-ol-(4) (Bd. I, S. 456) über (Chem. Fabr. Sch., D. R. P. 96657; *C.* **1898** II, 157).

10. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_{10}H_{22}O$.

1. *Aminoderivate des 2.6-Dimethyl-octanols-(2)* $C_{10}H_{22}O = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$.

8-Amino-2.6-dimethyl-octanol-(2), Dimethyl-[ζ-amino-δ-methyl-n-hexyl]-carbinol $C_{10}H_{23}ON = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$.

a) Oxydihydrorhodinamin $C_{10}H_{23}ON = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln der äther. Lösung des Rhodinamins (S. 227) mit gepulvertem Ätzkali (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **29**, 1049). — Etwas zähe Flüssigkeit. Kp_{15}: 140°. D_4^0 0,910.

b) Oxydihydromenthonylamin $C_{10}H_{23}ON = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ (?). Zur Konstitution vgl. WALLACH, *A.* **296**, 129. — *B.* Entsteht in geringer Menge neben Menthonylamin (S. 227) bei der Reduktion von Menthonitril (Bd. II, S. 456) mit Natrium und Alkohol (W., *A.* **278**, 315). — Flüssig. Kp: 252–255° (W., *A.* **278**, 315). — Gibt mit salpetriger Säure 2.6-Dimethyl-octandiol-(2.8) (Bd. I, S. 495) (W., *A.* **296**, 130).

2. *Aminoderivat des 4-Methyl-nonanols-(6) oder des 4-Methyl-3-äthyl-heptanols-(2)* $C_{10}H_{22}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ oder $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot CH_3$.

4-Amino-4-methyl-nonanol-(6) oder 4-Amino-4-methyl-3-äthyl-heptanol-(2), Diäthyldiacetonalkamin $C_{10}H_{23}ON = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ oder $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(NH_2)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion des aus Methylpropylketon und alkoholischem Ammoniak entstehenden Aminoketons $C_{10}H_{21}ON$ (S. 326) mit Natriumamalgam in schwach mineralsaurer Lösung (W. TRAUBE, *B.* **42**, 3304). — Flüssig. Kp_{16}: 136° (teilweise Zers.).

b) Aminoderivat einer Monooxy-Verbindung $C_nH_{2n}O$.

Aminoderivat des 2.6-Dimethyl-hepten-(1)-ols-(4) $C_9H_{18}O = CH_2{:}C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$.

6-Dimethylamino-2.6-dimethyl-hepten-(1)-ol-(4) $C_{11}H_{23}ON = CH_2{:}C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Schütteln des Jodmethylats des N-Methyl-triacetonalkamins (Syst. No. 3105) in wäßr. Lösung mit Silberoxyd und Kochen der entstandenen Lösung (Chem. Fabr. Schering, D. R. P. 96657; *C.* **1898** II, 157). — Dickes Öl. Kp: 204–208°. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — Geht durch Methylierung und Zers. des Jodmethylats mit Silberoxyd unter Abspaltung von Trimethylamin in 2.6-Dimethyl-heptadien-(1.6)-ol-(4) (Bd. I, S. 456) über.

2. Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen.

Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n+2}O_2$.

1. Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_3H_8O_2$.

1. *Aminoderivate des Propandiols-(1.2)* $C_3H_8O_2 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$.

3-Amino-propandiol-(1.2), γ-Amino-propylenglykol, β.γ-Dioxy-propylamin $C_3H_9O_2N = H_2N\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch längeres Kochen von N-[β.γ-Dibrom-

propyl]-acetamid mit Wasser (CHIARI, *M.* **19**, 576). — *Darst.* Durch Vermischen von 1 Tl. Glycid (Syst. No. 2380) mit 100 Tln. 25%iger Ammoniaklösung (L. KNORR, ED. KNORR, *B.* **32**, 752; L. K., D. R. P. 107510; *C.* **1900** I, 1087). — Sehr zähflüssiges Öl von schwach basischem Geruch und stark alkalischer Reaktion. Kp_{325}: 238—239°; Kp_{739}: 264—265° (nicht völlig unzersetzt); D_4^{20}: 1,1752; leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther und Benzol; n_D^{10}: 1,49 (L. K., ED. K.). Zieht aus der Luft Wasser und CO_2 an (L. K., ED. K.). — Gibt mit salpetriger Säure Glycerin (CH.). Liefert mit Schwefelkohlenstoff bei 100° 2-Mercapto-5-oxymethyl-oxazolin $HO\cdot CH_2\cdot CH\cdot O$ / H_2C—N $\rangle C\cdot SH$ (Syst. No. 4300) (MAQUENNE, ROUX, *C. r.* **134**, 1590; *A. ch.* [8] **1**, 120). — Oxalat. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: ca. 69—74° (L. K., ED. K.). — Pikrolonat s. bei Pikrolonsäure, Syst. No. 3561. — $2C_3H_9O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. F: 185°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (CH.).

γ-Methylamino-propylenglykol, Methyl-[β.γ-dioxy-propyl]-amin $C_4H_{11}O_2N = CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Eintropfen von Glycid in Methylaminlösung unter Kühlung, neben anderen Produkten (L. KNORR, ED. KNORR, *B.* **32**, 754). — Öl. Kp_{748}: 239—241°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther, Essigester und Aceton, unlöslich in Benzol. Nimmt aus der Luft Wasser und CO_2 auf. — Pikrolonat s. Syst. No. 3561.

γ-Dimethylamino-propylenglykol, Dimethyl-[β.γ-dioxy-propyl]-amin $C_5H_{13}O_2N = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von äquimolekularen Mengen γ-Chlor-propylenglykol und Dimethylamin (ROTH, *B.* **15**, 1153). Aus Glycid und 33%iger Dimethylaminlösung unter starker Kühlung (L. KNORR, ED. KNORR, *B.* **32**, 756). — Sirup. Kp: 216—217° (R.); Kp_{749}: 220° (korr.) (L. K., ED. K.). Löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform (R.). — Pikrolonat s. bei Pikrolonsäure, Syst. No. 3561. — $2C_5H_{13}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Flocken. Leicht löslich in Wasser (R.).

Trimethyl-[β.γ-dioxy-propyl]-ammoniumhydroxyd, Homoisomuscarin $C_6H_{17}O_3N = HO\cdot N(CH_3)_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von γ-Chlor-propylenglykol mit wasserfreiem Trimethylamin (V. MEYER, *B.* **2**, 187) oder mit einer wäßr. Trimethylaminlösung (HANRIOT, *A. ch.* [5] **17**, 100) oder mit einer alkoh. Trimethylaminlösung im geschlossenen Rohr auf 100° (E. SCHMIDT, *A.* **337**, 102). Das Jodid entsteht aus 3-Dimethylamino-propandiol-(1.2) und Methyljodid (L. KNORR, ED. KNORR, *B.* **32**, 756). — Die freie Base ist nicht bekannt. Das Chloroplatinat gibt beim Eindampfen mit Salpetersäure das Platinsalz $[Cl(CH_3)_3N\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H]_2 + PtCl_4$ (Syst. No. 376) (E. SCH., *A.* **337**, 106). Beim Erhitzen des Chlorids mit konz. Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor entstehen Trimethyl-[β.γ-dijod-propyl]-ammoniumjodid und Trimethyl-[jod-oxy-propyl]-ammoniumjodid (E. SCH., *A.* **337**, 105). Beim Kochen des Chlorids mit Barytwasser entsteht Trimethylamin (V. M.). Kocht man das Chlorid mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, so entsteht Trimethyl-[β.γ-diacetoxy-propyl]-ammoniumchlorid (E. SCH., *A.* **337**, 104). — Physiologische Wirkung des Homoisomuscarins: H. MEYER, bei E. SCHMIDT, *A.* **337**, 48; *Ar.* **242**, 711. — Salze. $C_6H_{16}O_2N\cdot Cl$. Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther (E. SCH., *A.* **337**, 103). — $C_6H_{16}O_2N\cdot I$. Blättchen (aus Alkohol). F: 133—134° (L. K., ED. K., *B.* **32**, 756). — $C_6H_{16}O_2N\cdot Cl + AuCl_3$. Orangefarbene Krystalle (aus Wasser) (V. M.); citronengelbe Prismen (E. SCH.). F: 155° (E. SCH.). Schmilzt bei etwa 190° zu einem dunkelgelben Öl (V. M.). Ziemlich leicht löslich in Wasser (E. SCH.) und in absol. Alkohol (V. M.). — $2C_6H_{16}O_2N\cdot Cl + PtCl_4$. Tafeln (H.). F: 230° (E. SCH.). Leicht löslich in heißem Wasser (E. SCH.).

Trimethyl-[β.γ-diacetoxy-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_{10}H_{21}O_5N = HO\cdot N(CH_3)_3\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Kochen des Trimethyl-[β.γ-dioxy-propyl]-ammoniumchlorids mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (E. SCHMIDT, *A.* **337**, 104). — $2C_{10}H_{20}O_4N\cdot Cl + PtCl_4$. Hellrote Flitter. F: 235—236°.

γ-Äthylamino-propylenglykol, Äthyl-[β.γ-dioxy-propyl]-amin $C_5H_{13}O_2N = C_2H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von Äthyljodid auf γ-Amino-propylenglykol (CHIARI, *M.* **19**, 579). Aus Glycid und gekühlter Äthylaminlösung (L. KNORR, ED. KNORR, *B.* **32**, 757). — Farblose dicke Flüssigkeit. Kp_{18}: 141—142° (CH.); Kp_{750}: 244—247° (L. K., ED. K.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol (CH.). — Pikrolonat s. bei Pikrolonsäure, Syst. No. 3561.

γ-Äthylamino-propylenglykol-diacetat, Äthyl-[β.γ-diacetoxy-propyl]-amin $C_9H_{17}O_4N = C_2H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Eintragen des Äthylaminopropylenglykols in die 3-fache Menge Essigsäureanhydrid (CHIARI, *M.* **19**, 581). — Flüssig. Kp_{16}: 189—190°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Äther und Benzol.

γ-Diäthylamino-propylenglykol, Diäthyl-[β.γ-dioxy-propyl]-amin $C_7H_{17}O_2N = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von γ-Chlor-propylenglykol mit

Diäthylamin (ROTH, *B.* 15, 1151). Aus Diäthylamin und feuchtem Glycid (L. KNORR, ED. KNORR, *B.* 32, 757). — Sirup. Kp: 233—235° (R.). Löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform (R.). — Pikrolonat s. bei Pikrolonsäure, Syst. No. 3561. — $2\,C_7H_{17}O_2N + 2\,HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Tafeln (R.).

Triäthyl-[β.γ-dioxy-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_9H_{23}O_3N = HO\cdot N(C_2H_5)_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht durch Erhitzen von γ-Chlor-propylenglykol mit Triäthylamin im geschlossenen Rohr auf 100° (BIENENTHAL, *B.* 33, 3500). Man erhält die freie Base durch Zerlegen des Chlorids in wäßr. Lösung mit Silberoxyd. — Die wäßr. Lösung der freien Base reagiert alkalisch, zerlegt Metallsalze, wirkt ätzend und zersetzt sich beim Eindampfen unter Entwicklung von Triäthylamin. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — Chloroplatinat $2C_9H_{22}O_2N\cdot Cl + PtCl_4$. Tafeln (aus Alkohol). F: 215,5°.

Tripropyl-[β.γ-dioxy-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{29}O_3N = HO\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht durch Erhitzen von γ-Chlor-propylenglykol mit Tripropylamin im geschlossenen Rohr auf 140° (BI., *B.* 33, 3501). — Pikrat s. Syst. No. 523. — Chloroaurat $C_{12}H_{28}O_2N\cdot Cl + AuCl_3$. Nadeln. F: 94—95°.

N-Nitro-γ-methylamino-propylenglykol, Methyl-[β.γ-dioxy-propyl]-nitramin $C_4H_{10}O_4N_2 = CH_3\cdot N(NO_2)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$.
Über eine Verbindung $C_4H_{10}O_4N_2$, die vielleicht diese Konstitution besitzt, vgl. bei Methylnitramin, Syst. No. 395.

2. ***Aminoderivate des Propandiols-(1.3)*** $C_3H_8O_2 = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$.

2-Amino-propandiol-(1.3), β-Amino-trimethylenglykol, β.β'-Dioxy-isopropylamin $C_3H_9O_2N = HO\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Neben etwas Isopropylamin und Ammoniak, bei der Reduktion von Dioxyacetonoxim (Bd. I, S. 848) mit Natriumamalgam in Gegenwart von Aluminiumsulfat (PILOTY, RUFF, *B.* 30, 1665, 2061). — Äußerst hygroskopisch. — Die Salze sind in Wasser sehr leicht löslich, das Pikrat, Platin- und Golddoppelsalz auch in Alkohol (P., R., *B.* 30, 2061). — $C_3H_9O_2N + HCl$. Nadeln oder spitze Blättchen (aus Alkohol). F: 95—97°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol (P., R., *B.* 30, 1665). — $2C_3H_9O_2N + H_2SO_4$. Derbe Blättchen (aus absol. Alkohol) (P., R., *B.* 30, 2062). — Oxalat $2C_3H_9O_2N + C_2H_2O_4$. Schillernde Blättchen (aus Alkohol). F: 200° (Zers.) (P., R., *B.* 30, 2062).

β-Methylamino-trimethylenglykol (?) $C_4H_{11}O_2N = HO\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$ (?). *B.* Entsteht neben viel γ-Methylamino-propylenglykol durch Eintropfen von Glycid in gekühlte Methylaminlösung (L. KNORR, ED. KNORR, *B.* 32, 755). — Ist nur in Form seines Pikrolonats (s. bei Pikrolonsäure, Syst. No. 3561) bekannt.

2. Aminoderivat einer Dioxy-Verbindung $C_4H_{10}O_2$.

Aminoderivat des 2-Methyl-propandiols-(1.3) $C_4H_{10}O_2 = (HO\cdot CH_2)_2CH\cdot CH_3$.

2-Amino-2-methyl-propandiol-(1.3), β-Amino-β-methyl-trimethylenglykol $C_4H_{11}O_2N = (HO\cdot CH_2)_2C(CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von 2 Nitro-2-methyl-propandiol-(1.3) (Bd. I, S. 480) mit Zinn und Salzsäure (PILOTY, RUFF, *B.* 30, 2067). Bei der Reduktion der aus 2-Nitro-2-methyl-propandiol-(1.3) und Bromwasserstoff erhältlichen Verbindung $C_8H_{13}O_4NBr_2$ (Bd. I, S. 480) mit Natrium und Alkohol (DEMJANOW, Ж. 35, 25; *C.* 1903 I, 816). — Krystallinische, äußerst hygroskopische Masse, die nicht ganz wasserfrei erhalten werden konnte (P., R.). Schmilzt zwischen 60° und 95° (P., R.). $Kp_{16,5}$: 154° (P., R.). Löst $Cu(OH)_2$ und Ag_2O (aus letzterer Lösung scheidet sich bald Ag ab), sowie in geringer Menge AgCl (P., R.). FEHLINGsche Lösung wird auch beim Kochen nicht reduziert (P., R.). — $C_4H_{11}O_2N + HCl$. Prismatische Nadeln (aus Alkohol-Äther). F: 91—92°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (P., R.). — $2C_4H_{11}O_2N + H_2SO_4$. Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 225°. Fast unlöslich in kaltem absol. Alkohol (P., R.). — Oxalat $2C_4H_{11}O_2N + C_2H_2O_4$. Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 215°. Schwer löslich in absol. Alkohol (P., R.). — $2\,C_4H_{11}O_2N + 2\,HCl + PtCl_4$. Rote Prismen (D.).

3. Aminoderivat einer Trioxy-Verbindung.

Aminoderivat des 2-Methylol-propandiols-(1.3) $C_4H_{10}O_3 = (HO\cdot CH_2)_3CH$.

2-Amino-2-methylol-propandiol-(1.3), Tris-[oxymethyl]-carbin-amin, [β.β'.β''-Trioxy-tert.-butyl]-amin $C_4H_{11}O_3N = (HO\cdot CH_2)_3C\cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Nitro-2-methylol-propan-

diol-(1.3) (Bd. I, S. 520) durch rauchende Jodwasserstoffsäure oder durch Zinn und Salzsäure (PILOTY, RUFF, *B.* **30**, 1665, 2062). — Spieße bezw. Nadeln (aus Alkohol). F: 167—168°. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich in Alkohol, schwer in Aceton [unter Zers. (?)], sehr wenig in Äther. Auch im Vakuum nicht unzersetzt destillierbar. Löst $Pb(OH)_2$, Ag_2O und $Cu(OH)_2$, jedoch nicht $Al(OH)_3$. — Reduziert FEHLINGsche Lösung auch beim Kochen nicht. — $C_4H_{11}O_3N + HCl$. Trigonale (TÄUBER, *Z. Kr.* **33**, 87; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 244) Krystalle. F: ca. 149°. Zersetzt sich bei ca. 230°. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol. — $C_4H_{11}O_3N + HI + {}^1/_2\,C_2H_5\cdot OH$. Reguläre Rhombendodekaeder (TÄUBER; *Z. Kr.* **33**, 87; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 238) (aus Alkohol). Schmilzt lufttrocken bei 105°, alkoholfrei bei 188—189°. — $2C_4H_{11}O_3N + H_2SO_4$. Sechsseitige Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 167°. Zersetzt sich bei ca. 230°. Sehr leicht löslich in Wasser, kaum in absol. Alkohol. — Oxalat $2C_4H_{11}O_3N + C_2H_2O_4$. Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 188°.

O.O'.O''-Triacetylderivat des Tris-[oxymethyl]-carbin-amins, Tris-[acetoxymethyl]-carbin-amin $C_{10}H_{17}O_6N = (CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2)_3C\cdot NH_2$. — Hydrochlorid $C_{10}H_{17}O_6N + HCl$. *B.* Beim 6-stdg. Erhitzen von salzsaurem 2-Amino-2-methylol-propandiol-(1.3) mit Essigsäureanhydrid und Eisessig auf dem Wasserbade, neben der leichter löslichen Tetraacetylverbindung (s. u.) (PILOTY, RUFF, *B.* **30**, 2065). — Nadeln oder Prismen (aus Benzol-Äther oder Alkohol-Äther). F: 132—133°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, leicht in Essigester und Aceton, schwer in Benzol, sehr wenig in Äther und Ligroin. — Liefert bei der Einw. von Natriumnitrit ein in Wasser schwer lösliches Öl, welches bei der Destillation im Vakuum in die Verbindung $C_8H_{12}O_5$ (s. u.) übergeht.

Verbindung $C_8H_{12}O_5$, vielleicht $CH_2\cdot C(CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ (mit CH_2 und C durch —O— verbunden). *B.* Bei der Destillation des bei der Einw. von Natriumnitrit auf salzsaures Tris-[acetoxymethyl]-carbin-amin entstehenden Öles im Vakuum (PILOTY, RUFF, *B.* **30**, 2066). — Dicke farblose Flüssigkeit von brennendem Geschmack. Kp_{20}: 174—176°.

O.O'.O''.N-Tetraacetylderivat des Tris-[oxymethyl]-carbin-amins $C_{12}H_{19}O_7N = (CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2)_3C\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Siehe oben die Triacetylverbindung. — Derbe, breite Nadeln (aus Wasser) bezw. sehr feine Nadeln (aus Äther). F: 114—115° (P., R., *B.* **30**, 2066). Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich in Äther und Benzol, sehr wenig in Ligroin.

4. Aminoderivate der Tetraoxy-Verbindungen.

Aminoderivate von Pentantetrolen-(1.2.3.4) $C_5H_{12}O_4 = HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_3\cdot CH_3$.

5-Amino-pentantetrole-(1.2.3.4.) $C_5H_{13}O_4N = HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_3\cdot CH_2\cdot NH_2$.

a) ***Arabinamin*** $C_5H_{13}O_4N = HO\cdot CH_2\cdot \overset{OH}{\underset{H}{C}}—\overset{OH}{\underset{H}{C}}—\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion des Arabinoseoxims (Bd. I, S. 864) in schwach schwefelsaurer Lösung mit Natriumamalgam bei einer 20° nicht übersteigenden Temp. (ROUX, *C. r.* **136**, 1079; *A. ch.* [8] **1**, 161). — Weiße Krystallmasse von beißendem und gleichzeitig schwach süßem Geschmack. F: 98—99°. Leicht löslich in Wasser, ziemlich in Alkohol. $[\alpha]_D^{15}$: —4,58° (in Wasser; c = 5,46). Zieht aus der Luft CO_2 an. — Gibt mit Kalk eine Verbindung, die durch Wasser zersetzt wird und in Alkohol unlöslich ist. Die wäßr. Lösung löst Silberoxyd zu einer in der Hitze Spiegelbildung zeigenden Flüssigkeit. Reduziert in wäßr. Lösung nicht FEHLINGsche Lösung. Bildet mit Jod in wäßr. Lösung Jodoform. Liefert beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 140° n-Amylamin. — $C_5H_{13}O_4N + HCl$. Blättchen. F: 137—138°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $C_5H_{13}O_4N + HI$. Blättchen. F: 190—191°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Oxalat $2C_5H_{13}O_4N + C_2H_2O_4$. Nadeln. F: 189° bis 190°. Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol. $[\alpha]_D^{15}$: —13,5° (in Wasser; c = 5). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — $2C_5H_{13}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

Arabinaminderivat des Acetylacetons $C_{10}H_{19}O_5N = HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_3\cdot CH_2\cdot N{:}C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Arabinamin mit einem Überschuß von Acetylaceton (ROUX, *C. r.* **136**, 1081; *A. ch.* [8] **1**, 174). — Nadeln. F: 160°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser.

Oxalsäure-bis-arabinamid $C_{12}H_{24}O_{10}N_2 = HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_3\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_3\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen des neutralen Oxalats des Arabinamins (ROUX, *C. r.* **136**, 1080; *A. ch.* [8] **1**, 170). — Blättchen. F: 217—218°.

Harnstoff aus Arabinamin $C_6H_{14}O_5N_2 = HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_3\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus schwefelsaurem Arabinamin und KCNO (ROUX, *C. r.* **136**, 1080; *A. ch.* [8] **1**, 171). — Nadeln. F: 152—153°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

b) ***Xylamin*** $C_5H_{13}O_4N = HO\cdot CH_2\cdot C(H)(OH)\text{—}C(OH)(H)\text{—}C(H)(OH)\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion des Xyloseoxims (Bd. I, S. 868) in schwach schwefelsaurer Lösung mit Natriumamalgam bei einer 20° nicht übersteigenden Temp. (ROUX, *C. r.* **136**, 1081; *A. ch.* [8] **1**, 177). — Sirup. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. $[\alpha]_D^{15}$: — 8,52° (in Wasser; c = 5,28). — Ähnelt in seinem chemischen Verhalten dem Arabinamin, bildet indes mit Kalk eine alkohollösliche Verbindung. — $C_5H_{13}O_4N + HCl$. Nadeln (aus Methylalkohol). Zerfließlich. Leicht löslich in Alkohol. — $C_5H_{13}O_4N + HI$. Nadeln. F: 206°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. $[\alpha]_D$: —12,50° (in Wasser; c = 8).

5. Aminoderivate der Pentaoxy-Verbindungen.

Aminoderivate der Pentaoxy-Verbindungen $C_6H_{14}O_5$.

1. ***Aminoderivate von Hexanpentolen-(1.2.3.4.5)*** $C_6H_{14}O_5 = HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_4\cdot CH_3$.

6-Amino-hexanpentole-(1.2.3.4.5) $C_6H_{15}O_5N = HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot NH_2$.

a) ***Glykamin*** $C_6H_{15}O_5N = HO\cdot CH_2\cdot C(H)(OH)\text{—}C(H)(OH)\text{—}C(OH)(H)\text{—}C(H)(OH)\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von Glykosoxim (Bd. I, S. 902) in schwach schwefelsaurer Lösung mit Natriumamalgam bei einer 20° nicht übersteigenden Temp. (MAQUENNE, ROUX, *C. r.* **132**, 981; *Bl.* [3] **25**, 588; ROUX, *A. ch.* [8] **1**, 78). Bei der Reduktion von Glykosoxim in Wasser mit metallischem Calcium (NEUBERG, MARX, *C.* **1907** I, 1322). Bei der Reduktion des Isoglykosamins (Syst. No. 360) in Wasser mit Natriumamalgam, neben Mannamin (MAQUENNE, *C. r.* **137**, 659; *Bl.* [3] **29**, 1217). — Farblose Krystallmasse von beißendem und gleichzeitig schwach süßem Geschmack. Schmilzt gegen 128° (R., *A. ch.* [8] 1, 86). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther (M., R., *C. r.* **132**, 981; *Bl.* [3] **25**, 589; R., *A. ch.* [8] **1**, 85). $[\alpha]_D^{15}$: —7,95° (in Wasser; c = 10) (M., R., *Bl.* [3] **25**, 589; R., *A. ch.* [8] **1**, 85). Ist eine starke Base. Zieht in wäßr. Lösung aus der Luft CO_2 an (R., *A. ch.* [8] **1**, 86). Macht aus Ammoniumsalzen Ammoniak frei, neutralisiert Säuren und kann mit ihnen titriert werden (R., *A. ch.* [8] **1**, 86). Zersetzt die meisten Metallsalze in derselben Weise wie Ammoniak (M., R., *C. r.* **132**, 982; *Bl.* [3] **25**, 590; R., *A. ch.* [8] **1**, 87). Die wäßr. Lösung nimmt je nach ihrer Konzentration mehr oder weniger Ätzkalk auf; die Lösung wird durch Alkohol gefällt, koaguliert beim Erhitzen und verflüssigt sich beim Erkalten wieder, ohne indessen ganz klar zu werden (R., *A. ch.* [8] 1, 88). — Reduziert nicht FEHLINGsche Lösung (M., R., *C. r.* **132**, 981; *Bl.* [3] **25**, 590; R., *A. ch.* [8] **1**, 89). Bei der Einw. von Bromwasser oder von Natriumhypobromit entsteht zunächst Glykose, die dann unter Bildung von Oxalsäure weiteroxydiert wird (R., *A. ch.* [8] **1**, 95). Gibt beim Erwärmen seiner wäßr. Lösung mit Jod Jodoform (M., R., *C. r.* **132**, 982; *Bl.* [3] **25**, 590; R., *A. ch.* [8] **1**, 89). Über die Einw. von salpetriger Säure vgl. R., *A. ch.* [8] 1, 96. Glykamin liefert beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 130° 1-Amino-hexan (R., *A. ch.* [8] **1**, 98). Wird durch rauchende Salzsäure bei 125° oder durch siedende konz. Kalilauge nicht verändert (R., *A. ch.* [8] **1**, 88). Gibt beim Erhitzen seiner wäßr. Lösung mit Schwefelkohlenstoff im geschlossenen Rohr auf 100° oder beim Kochen mit einer Pyridinlösung von Phenylsenföl die Verbindung $SC\langle{}^{NH\cdot CH_2}_{O\text{—}CH\cdot[CH(OH)]_3\cdot CH_2\cdot OH}$ (Syst. No. 4300) (MAQUENNE, ROUX, *C. r.* **134**, 1591; R., *A. ch.* [8] **1**, 112).

$Cu_2C_6H_{11}O_5N + aq$. Hellblaue rechtwinklige Blättchen. Verliert das Krystallwasser bei 105°. Schwer löslich in kaltem, ziemlich in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol (ROUX, *C. r.* **134**, 291; *A. ch.* [8] **1**, 92).

Oxalat $2C_6H_{15}O_5N + C_2H_2O_4$. Sechseckige glänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 180° und geht dabei unter Abspaltung von Wasser in das Oxalsäure-di-glykamid (s. u.) über (M., R., *C. r.* **132**, 982; R., *A. ch.* [8] **1**, 89). — Pikrat s. Syst. No. 523. — $2C_6H_{15}O_5N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Prismen. F: 116—118°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (R., *C. r.* **134**, 292; *A. ch.* [8] **1**, 91).

Glykaminderivat des Acetylacetons $C_{11}H_{21}O_6N$ = $HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot N{:}C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Glykamin mit Acetylaceton (Roux, *A. ch.* [8] **1**, 109). — Nadeln. F: 172°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Pentaacetylglykamin $C_{16}H_{25}O_{10}N = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot[CH(O\cdot CO\cdot CH_3)]_4\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Kochen von Glykamin mit Acetylchlorid (Roux, *C. r.* **134**, 292; *A. ch.* [8] **1**, 111). — $C_{16}H_{25}O_{10}N + HCl$. Nadeln. F: 170°. Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Chloroform. Ließ sich von den niedriger acetylierten Produkten nicht völlig befreien.

Hexaacetylglykamin $C_{18}H_{27}O_{11}N = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot[CH(O\cdot CO\cdot CH_3)]_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Glykamin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Roux, *C. r.* **134**, 292; *A. ch.* [8] **1**, 110). — Sechseckige Blättchen. F: 70°. Unzersetzt destillierbar. Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig.

Oxalsäure-bis-glykamid $C_{14}H_{28}O_{12}N_2 = HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot[CH\cdot OH]_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Schmelzen des oxalsauren Glykamins (s. o) (Maquenne, Roux, *C. r.* **132**, 982; R., *A. ch.* [8] **1**, 100). Durch Kochen von Glykamin mit Oxalester (R., *A. ch.* [8] 1, 100). — Nadeln mit $1^1/_2H_2O$. Wird bei 110° wasserfrei (R.). Schmilzt wasserfrei bei 178° (R.). In Wasser leichter löslich als in Alkohol (R.).

Harnstoff aus Glykamin $C_7H_{16}O_6N_2 = HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Glykamin in n-Schwefelsäure mit Kaliumcyanat auf dem Wasserbade (Roux, *C. r.* **134**, 292; *A. ch.* [8] 1, 102). — Nadeln. F: 149°. Löslich in Wasser in allen Verhältnissen, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Essigester und Chloroform. $[\alpha]_D^{15}$: —12,50° (in Wasser; c = 2). — Reduziert Fehlingsche Lösung nicht. Wird durch Barytwasser bei 100° unter Rückbildung von Glykamin gespalten.

b) ***Mannamin*** $C_6H_{15}O_5N = HO\cdot CH_2\cdot \overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion des Mannosoxims (Bd. I, S. 908) in verd. schwefelsaurer Lösung mit Natriumamalgam bei einer 20° nicht übersteigenden Temp. (Roux, *C. r.* **138**, 504; *Bl.* [3] **31**, 601). Bei der Reduktion des Isoglykosamins (Syst. No. 360) in Wasser mit Natriumamalgam, neben Glykamin (Maquenne, *C. r.* **137**, 659; *Bl.* [3] **29**, 1217). — Farblose Krystallmasse von stark beißendem und ziemlich süßem Geschmack. F: 139°; sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich in Alkohol; $[\alpha]_D$: —2° (in Wasser; c = 10) (R.). — $C_6H_{15}O_5N + HCl$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (R.). — $2C_6H_{15}O_5N + H_2SO_4$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (R.). — Oxalat. $2C_6H_{15}O_5N + C_2H_2O_4$. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 186°. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. $[\alpha]_D$: +4,25° (in Wasser; c = 10). Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Oxalsäure-di-mannamid (s. u.) über (R.). — $2C_6H_{15}O_5N + 2HCl + PtCl_4$. Prismen. Schwer löslich in Alkohol (R.).

Mannaminderivat des Acetylacetons $C_{11}H_{21}O_6N$ = $HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot N{:}C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Mannamin mit Acetylaceton (Roux, *C. r.* **138**, 505; *Bl.* [3] **31**, 604). — Nadeln. F: 172°. Leicht löslich in Wasser, ziemlich in Alkohol.

Oxalsäure-bis-mannamid $C_{14}H_{28}O_{12}N_2 = HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen des oxalsauren Mannamins (s. o.) über seinen Schmelzpunkt (Roux, *C. r.* **138**, 505; *Bl.* [3] **31**, 603). — Sechseckige Blättchen. F: 218° bis 219°. Ziemlich löslich in Alkohol und Wasser.

Harnstoff aus Mannamin $C_7H_{16}O_6N_2 = HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus schwefelsaurem Mannamin und KCNO (Roux, *C. r.* **138**, 505; *Bl.* [3] **31**, 604). — Nadeln. F: 97—98°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

c) ***Galaktamin*** $C_6H_{15}O_5N = HO\cdot CH_2\cdot \overset{H}{\underset{OH}{C}}—\overset{OH}{\underset{H}{C}}—\overset{OH}{\underset{H}{C}}—\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von Galaktoseoxim (Bd. I, S. 917) in fast neutraler Lösung mit Natriumamalgam unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung (Roux, *C. r.* **135**, 691; *A. ch.* [8] **1**, 127). — Farblose Krystallmasse. Schmilzt gegen 136° (R., *A. ch.* [8] **1**, 132). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in siedendem Alkohol (R.). $[\alpha]_D^{17}$: —2,77° (in Wasser; c = 8,992) (R., *A. ch.* [8] **1**, 132).

Löst sich in wäßr. Kupfersulfatlösung; aus dieser Lösung wird kein festes Kupfersalz erhalten (R., *A. ch.* [8] **1**, 133). Die wäßr. Lösung nimmt Kalk auf unter Bildung von durch Alkohol fällbaren Calciumverbindungen (ROUX, *A. ch.* [8] **1**, 133). — Spaltet beim Erhitzen auf 105° Ammoniak ab (R., *A. ch.* [8] **1**, 132). — $C_6H_{15}O_5N + HCl + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (R.). — $2C_6H_{15}O_5N + H_2SO_4$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (R.). — Oxalat $2C_6H_{15}O_5N + C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Nadeln. F: 129—130°. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in siedendem Alkohol. $[\alpha]_D^{15}$: —11,28° (in Wasser; c = 8,1944). Wird bei 100° wasserfrei, ebenso durch Ausfällen einer Lösung in 60-volumprozentigem Alkohol mit 95%igem Alkohol. Das wasserfreie Salz (aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver) schmilzt bei 200° (R.). — $2C_6H_{15}O_5N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol (R.).

Harnstoff aus Galaktamin $C_7H_{16}O_6N_2 = HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus schwefelsaurem Galaktamin und KCNO (ROUX, *C. r.* **135**, 692; *A. ch.* [8] **1**, 138). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 180°. Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol. $[\alpha]_D^{15}$: —12,50° (in Wasser; c = 2).

2. ***Aminoderivat eines Hexanpentols mit unbekannter Stellung der Hydroxylgruppen*** $C_6H_{14}O_5 = C_6H_9(OH)_5$.

Aminohexanpentol mit unbekannter Stellung der funktionellen Gruppen, Dulcitamin $C_6H_{15}O_5N = C_6H_8(OH)_5\cdot NH_2$. *B.* Man erhitzt 6 Stdn. lang 1 Tl. Dulcitanchlorhydrin (Bd. I, S. 546) mit 10 Tln. alkoh. Ammoniak auf 100°, verdampft zur Trockne, zieht den Rückstand mit absol. Alkohol aus, fügt zur alkoh. Lösung das doppelte Volumen Äther, wodurch salzsaures Dulcitamin gefällt wird; das freie Dulcitamin wird aus dem salzsauren Salz durch Silberoxyd abgeschieden (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] **27**, 197). — Dulcitamin ist beinahe fest, stark alkalisch, zieht Kohlensäure aus der Luft an und treibt das Ammoniak aus seinen Salzen aus. Die Salze krystallisieren schwer. — $C_6H_{15}O_5N + HCl$. Nadeln. Fast in jedem Verhältnisse löslich in Wasser und Alkohol. Krystallisiert nur schwer aus diesen Lösungen. — $2C_6H_{15}O_5N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Alkohol und in Wasser, unlöslich in Äther.

E. Oxo-amine.

(Verbindungen, die zugleich Oxo-Verbindungen und Amine sind.)

1. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen.

a) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n}O$.

1. Aminoderivate des Äthanals $C_2H_4O = CH_3\cdot CHO$.

Aminoäthanal, Aminoacetaldehyd, Äthylalamin $C_2H_5ON = H_2N\cdot CH_2\cdot CHO$. *B.* Man trägt die abgekühlte Mischung von 3 Tln. Aminoacetal (S. 308) in 1 Tl. Wasser tropfenweise in 18 Tle. stark gekühlte Salzsäure (D: 1,19) ein und läßt 4—5 Stdn. stehen (E. FISCHER, *B.* **26**, 93). Entsteht (als solcher oder in Form seines Halbacetals) aus salzsaurem Glykokollester durch Reduktion mit Natriumamalgam in schwach salzsaurer Lösung unter Kühlung (NEUBERG, KANSKY, *B.* **41**, 959; *Bio. Z.* **20**, 451; E. F., *B.* **41**, 1021). Bei der Oxydation von Allylamin mit Ozon in salzsaurer Lösung (neben Formaldehyd) (HARRIES, REICHARD, *B.* **37**, 613)[1]). Beim oxydativen Abbau von Isoserin $H_2N\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ durch Einw. des elektrischen Gleichstroms (N., *Bio. Z.* **17**, 277) oder durch Wasserstoffsuperoxyd und Ferrosulfat (N., *Bio. Z.* **20**, 532). Beim oxydativen Abbau von $\alpha.\beta$-Diamino-propionsäure durch Wasserstoffsuperoxyd und Ferrosulfat (N., *Bio. Z.* **20**, 535). Beim Erhitzen von 2.5-Dioxy-piperazin (Syst. No. 3529) mit konzentrierter Schwefelsäure (E. FISCHER, *B.* **27**, 171). — Freier Aminoacetaldehyd ist in alkalischer und in verd. saurer Lösung sehr unbeständig, gegen konz. Säuren aber sehr beständig, kann z. B. mit rauchender Chlorwasserstoffsäure oder konz. Schwefelsäure stundenlang ohne Veränderung auf 100° erhitzt werden (E. F., *B.* **26**, 94, 95; **27**, 171 Anm.). Verwandelt sich unter dem Einfluß

[1]) Vgl. hierzu die nach dem für die 4. Auflage geltenden Literatur-Schlußtermin (1. I. 1910) erschienene Abhandlung von HARRIES, PETERSEN, *B.* **43**, 635.

von Bromwasserstoff in das (krystallisierte) Dioxypiperazin (E. F., *B.* **27**, 169; Chem. Fabr. Schering, D. R. P. 77557; *Frdl.* **4**, 1204). Polymerisiert sich bei der Einw. verd. Natronlauge zu einem amorphen Prod. (N., KA., *Bio. Z.* **20**, 455). Reduziert stark FEHLINGsche Lösung (E. F., *B.* **26**, 93, 95). Wird von Brom zu Glykokoll oxydiert (E. F., *B.* **26**, 95). Liefert bei der Oxydation mit Natronlauge und Quecksilberchlorid Pyrazin (Syst. No. 3469) (GABRIEL, PINKUS, *B.* **26**, 2207). Entwickelt beim Erhitzen mit Alkali Ammoniak (E. F., *B.* **26**, 94). Läßt sich durch Cyanwasserstoff usw. in Isoserin überführen (N., MAYER, *Bio. Z.* **3**, 117). Gibt mit Benzolsulfhydroxamsäure in alkal. Lösung Aminoacethydroxamsäure $H_2N\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot OH$ (ANGELI, MARCHETTI, *R. A. L.* [5] **17** II, 365). Liefert beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung Glyoxal-bis-phenylhydrazon (E. F., *B.* **26**, 95). — Nach Verfütterung von Aminoacetaldehyd (an Kaninchen) wurde Pyrazin in geringer Menge aus dem Harn isoliert (KIKKOJI, N., *Bio. Z.* **20**, 463).

Das Hydrochlorid ist gummiartig, zerfließlich, sehr leicht löslich in absol. Alkohol. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser (E. FISCHER, *B.* **26**, 95). — $2C_2H_5ON + 2HCl + PtCl_4$. Prismen oder Tafeln (aus wenig heißem Wasser). F: 125°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (HARRIES, REICHARD, *B.* **37**, 614). — $2C_2H_5ON + 2HCl + PtCl_4 + 2CH_3\cdot OH$. Gelbe mikroskopische Tafeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser (E. F., *B.* **26**, 94). — $2C_2H_5ON + 2HCl + PtCl_4 + 2C_2H_5\cdot OH$. Gelbe mikroskopische Nadeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser (E. F., *B.* **26**, 93).

Aminoacetaldehyd-diäthylacetal, Amino-acetal, β.β-Diäthoxy-äthylamin, Acetalyl-amin $C_6H_{15}O_2N = H_2N\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht neben Diacetalylamin und Triacetalylamin (S. 311) aus Chloracetal $CH_2Cl\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$ und NH_3 (WOHL, *B.* **21**, 617; WOLFF, *B.* **21**, 1482; **26**, 1832; vgl. auch WOLFF, MARBURG, *A.* **363**, 179), am besten bei 10-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Chloracetal mit 20 Tln. gesättigten alkoh. Ammoniaks auf 130° (MARCKWALD, *B.* **25**, 2355); durch Zusatz von Natriumjodid wird die Reaktion beschleunigt (WOHL, *B.* **39**, 1953). Durch Reduktion des Nitroacetals $O_2N\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$ mit Natrium und siedendem absol. Alkohol (LOSANITSCH, *B.* **42**, 4049). Man reduziert salzsauren Glykokollester mit Natriumamalgam in schwach salzsaurer Lösung unter Kühlung und behandelt das Reduktionsprodukt (Aminoacetaldehyd bezw. sein Halbacetal) mit alkoh. Salzsäure (E. FISCHER, *B.* **41**, 1021). — Sehr unangenehm riechende Flüssigkeit (WOLFF, *B.* **21**, 1482). Kp: 163° (WOLFF, *B.* **21**, 1482). Flüchtig mit Wasserdampf (WOHL, *B.* **21**, 617). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform (WOLFF, *B.* **21**, 1482). Zieht Kohlendioxyd an; die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch (WOLFF, *B.* **21**, 1482). — Wird durch kalte konz. Salzsäure zu Aminoacetaldehyd verseift (E. FISCHER, *B.* **26**, 93). Liefert beim Erwärmen mit wasserfreier Oxalsäure auf 110—190° oder beim Erhitzen (des Platinchlorid- oder Quecksilberchlorid-Doppelsalzes) mit Salzsäure Pyrazin (WOLFF, *B.* **21**, 1483; **26**, 1831, 1832). — Hydrochlorid. Nadeln (WOHL, MARCKWALD, *B.* **22**, 568). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — $2C_6H_{15}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen (aus heißem Wasser oder Alkohol) (WOLFF, *B.* **21**, 1483). Ändert bei 150—160° die Farbe und verkohlt bei weiterem Erhitzen, ohne zu schmelzen (LOSANITSCH). Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther (WOHL, *B.* **21**, 618).

Methylamino-acetaldehyd-diäthylacetal, Methylamino-acetal, Methyl-acetalyl-amin $C_7H_{17}O_2N = CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Chloracetal mit Methylaminlösung (neben Methyldiacetalylamin) (KNORR, *B.* **32**, 729). — Kp: 167°.

Dimethylamino-acetaldehyd, Dimethyl-äthylal-amin $C_4H_9ON = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CHO$. *B.* Bei Einw. von Salzsäure auf Dimethylaminoacetal (s. u.) (STOERMER, PRALL, *B.* **30**, 1514). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — $2C_4H_9ON + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln. F: 121—122°. Löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther.

Dimethylamino-acetaldehyd-dimethylacetal $C_6H_{15}O_2N = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Dimethylamin auf Bromacetaldehyd-dimethylacetal in Benzol bei Zimmertemperatur (WILLSTÄTTER, *B.* **35**, 602). — Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit. Kp: 137,5°. Leicht löslich in Wasser und organischen Solvenzien. Bleibt beim Erhitzen auf 180° unverändert. — Reduziert (im Gegensatze zum Dimethylamino-acetaldehyd-diäthylacetal) weder FEHLINGsche Lösung noch Silberlösung. — Chloroaurat. Krystalle.

Dimethylamino-acetaldehyd-diäthylacetal, Dimethylamino-acetal, Dimethyl-acetalyl-amin $C_8H_{19}O_2N = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei 15-stdg. Erhitzen von 33%iger wäßr. Dimethylaminlösung mit Chloracetal unter Druck auf 100° (STOERMER, PRALL, *B.* **30**, 1513). Bei der Destillation von Dimethyl-propyl-acetalyl-ammoniumhydroxyd (S. 310) (ST., P.). — Leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit von intensiv fischigem Geruch. Färbt sich allmählich gelb. Kp: 170—171°. D^7: 0,885. Leicht löslich in Wasser und organischen Solvenzien. — Silberlösung wird in der Kälte, FEHLINGsche Lösung in der

Wärme leicht reduziert. — Pikrat s. Syst. No. 523. — $C_8H_{19}O_2N + HCl + AuCl_3$. Hellgelbe Blättchen. F: 78—79°. Löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — $2 C_8H_{19}O_2N + 2 HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln. F: 92°. Löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol.

Trimethyl-äthylal-ammoniumhydroxyd, Betainaldehyd $C_5H_{13}O_2N = (CH_3)_3N(OH) \cdot CH_2 \cdot CHO$. *B.* Beim Verseifen seines Diäthylacetals (s. u.) mit Barytwasser (Berlinerblau, *B.* **17**, 1143; vgl. E. Fischer, *B.* **27**, 166; Nothnagel, *B.* **26**, 804; *Ar.* **232**, 301) oder mit rauchender Salzsäure (E. F., *B.* **26**, 469; vgl. auch B., *B.* **17**, 1141, 1843). — Wird durch Silberoxyd zu Betain oxydiert (E. F., *B.* **27**, 167). Ist beständig gegen siedende Basen (E. F., *B.* **27**, 167). Einw. von Phenylhydrazin: B.; N. — Physiologisches Verhalten: H. Meyer bei Nothnagel, *B.* **26**, 803; *Ar.* **232**, 305 und bei E. Schmidt, *A.* **337**, 47; Schmiedeberg bei E. Fischer, *B.* **27**, 166. — Salze. Chlorid. Nadeln (B.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, sehr wenig in Aceton, Essigester, fast unlöslich in Äther (E. F., *B.* **26**, 469). — $C_5H_{12}ON \cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (N.). — $2 C_5H_{12}ON \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe (B.) bezw. orangerote (N.) Krystalle. — $2 C_5H_{12}ON \cdot Cl + PtCl_4 + 2 H_2O$. Morgenrote Krystalle (aus Wasser) (E. F., *B.* **26**, 469; **27**, 166; N., *Ar.* **232**, 301 Anm.). Monoklin prismatisch (Rinne, *B.* **26**, 470; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 102). Wird bei 100—105° wasserfrei (E. F., *B.* **26**, 470; **27**, 166; N.). Leicht löslich in heißem, ziemlich schwer in kaltem Wasser (E. F., *B.* **26**, 469).

Als Hydrat $(CH_3)_3N(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH)_2$ ist von manchen Autoren ein Oxydationsprodukt des Cholins („Cholin-Muscarin") (S. 280) formuliert worden.

Trimethyl-acetalyl-ammoniumhydroxyd $C_9H_{23}O_3N = (CH_3)_3N(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Das Jodid entsteht durch erschöpfende Methylierung von Aminoacetal mittels Methyljodids (E. Fischer, *B.* **26**, 468). Das Chlorid bezw. Bromid entsteht aus Chloracetal (Berlinerblau, *B.* **17**, 1141) bezw. Bromacetal (Lochert, *Bl.* [3] **3**, 858) und Trimethylamin. — Salze. Chlorid. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (E. F.). — Bromid. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser (L.). — $C_9H_{22}O_2N \cdot I$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (E. F.). — $C_9H_{22}O_2N \cdot Cl + AuCl_3$. Citronengelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol (B.). — $2 C_9H_{22}O_2N \cdot Cl + PtCl_4$. Tief orangegelbe Säulen und Blätter (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser (B.; E. F.; Nothnagel, *B.* **26**, 803; *Ar.* **232**, 300). — $2 C_9H_{22}O_2N \cdot Cl + PtCl_4 + H_2O$. Säulen. Verliert das Krystallwasser bei 100° noch nicht (N.).

Methyläthylamino-acetaldehyd-diäthylacetal, Methyläthylamino-acetal, Methyl-äthyl-acetalyl-amin $C_9H_{21}O_2N = (CH_3)(C_2H_5)N \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Destillation von Methyldiäthylacetalylammoniumhydroxyd (Stoermer, Prall, *B.* **30**, 1507). — Öl. Kp: 179—180°. Riecht unangenehm. Leicht löslich, auch in Wasser. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — $C_9H_{21}O_2N + HCl + AuCl_3$. Hellgelbe Nadeln. F: 61°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Diäthylamino-acetaldehyd, Diäthyl-äthylal-amin $C_6H_{13}ON = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CHO$. *B.* Bei Einw. von Salzsäure auf Diäthylaminoacetal (St., P., *B.* **30**, 1506). — $C_6H_{13}ON + HCl$. Zerfließliche Blättchen. F: 111—112°. Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. — Pikrat s. Syst. No. 523. — $C_6H_{13}ON + HCl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen. F: 96°. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol. — $2 C_6H_{13}ON + 2 HCl + PtCl_4$. Gelbbraune Nadeln oder Schuppen. F: 156°. Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol.

Diäthylamino-acetaldehyd-diäthylacetal, Diäthylamino-acetal, Diäthyl-acetalyl-amin $C_{10}H_{23}O_2N = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man erhitzt 1 Mol.-Gew. Chloracetal mit 2 Mol.-Gew. Diäthylamin 7 Stdn. unter Druck auf 130° (St., P., *B.* **30**, 1505). — Öl. Riecht fischig. Kp: 194—195°. D^{16}: 0,863. Leicht löslich in Wasser und organischen Solvenzien. — Ammoniakalische Silberlösung wird schon in der Kälte, Fehlingsche Lösung kaum in der Wärme reduziert. — Hydrochlorid. Sehr hygroskopisch. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

Methyl-diäthyl-acetalyl-ammoniumhydroxyd $C_{11}H_{27}O_3N = (CH_3)(C_2H_5)_2N(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Das Jodid entsteht aus Diäthylaminoacetal und Methyljodid (St., P., *B.* **30**, 1506). — Die Base liefert bei der Destillation Methyläthylamino-acetal. — Jodid. $C_{11}H_{26}O_2N \cdot I$. Weiße Nadeln. Sehr hygroskopisch. F: 62°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform.

Triäthyl-äthylal-ammoniumhydroxyd $C_8H_{19}O_2N = (C_2H_5)_3N(OH) \cdot CH_2 \cdot CHO$. *B.* Das Chlorid entsteht, wenn man Triäthylacetalylammoniumjodid (S. 310) durch AgCl in Triäthylacetalylammoniumchlorid überführt und dieses mit konz. Salzsäure verseift (St., P., *B.* **30**, 1507). — Wird durch Silberoxyd zu Triäthyl-carboxymethyl-ammoniumhydroxyd oxydiert. Natriumamalgam in schwach saurer Lösung reduziert das Chlorid zu Triäthyl-[β-oxy-äthyl]-ammoniumsalz. — Salze. $C_8H_{18}ON \cdot Cl$. Rötlichgelbe Krystalle. F: 87° bis 88°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst.

No. 523. — $C_8H_{18}ON \cdot Cl + AuCl_3$. Hellgelbe Krystalle. F: 140°. Löslich in Alkohol, schwer in Wasser, unlöslich in Äther. — $2\,C_8H_{18}ON \cdot Cl + PtCl_4 + 2\,H_2O$. Orangerote Krystalle. Zersetzt sich bei ca. 198°. Löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther.

Triäthyl-acetalyl-ammoniumjodid $C_{12}H_{28}O_2NI = (C_2H_5)_3NI \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Diäthylaminoacetal mit C_2H_5I auf 100° (St., P., *B.* **30**, 1506). — F: 78°.

Propylamino-acetaldehyd-diäthylacetal, Propylamino-acetal, Propyl-acetalyl-amin $C_9H_{21}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Propylamin mit 1 Mol.-Gew. Chloracetal im geschlossenen Rohr auf 120—130° (Paal, van Gember, *Ar.* **246**, 307). — Flüssig. Kp: 185—192°. — $C_9H_{21}O_2N + HCl$. Hygroskopische Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 103—105°. — Saures Oxalat $C_9H_{21}O_2N + C_2H_2O_4$. Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 175°.

Methylpropylamino-acetaldehyd-diäthylacetal, Methylpropylamino-acetal, Methyl-propyl-acetalyl-amin $C_{10}H_{23}O_2N = (CH_3)(C_3H_7)N \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Destillation von Methyl-dipropyl-acetalyl-ammoniumhydroxyd (Stoermer, Prall, *B.* **30**, 1513). — Flüssig. Kp: 193—195°. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung langsam in der Kälte, schnell in der Wärme, Fehlingsche Lösung auch beim Kochen sehr wenig. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — $C_{10}H_{23}O_2N + HCl + AuCl_3$. Hellgelbe Nadeln. F: 38—39°. Löslich in Alkohol, Äther, schwer in Wasser.

Dimethyl-propyl-acetalyl-ammoniumhydroxyd $C_{11}H_{27}O_3N = (CH_3)_2(C_3H_7)N(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Das Jodid entsteht aus Methylpropylaminoacetal und CH_3I (St., P., *B.* **30**, 1513). — Die Base gibt bei der Destillation Dimethylaminoacetal. — Jodid $C_{11}H_{26}O_2N \cdot I$. Derbe rechteckige Krystalle. Sehr zerfließlich.

Dipropylamino-acetaldehyd, Dipropyl-äthylal-amin $C_8H_{17}ON = (C_3H_7)_2N \cdot CH_2 \cdot CHO$. *B.* Bei Einw. von Salzsäure auf Dipropylaminoacetal (s. u.) (St., P., *B.* **30**, 1511). — $C_8H_{17}ON + HCl$. F: 111—112°. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — $C_8H_{17}ON + HCl + AuCl_3$. Krystalle. F: 73—74°. Löslich in Alkohol, Äther, schwer in kaltem Wasser. Wird beim Kochen mit Wasser zersetzt.

Dipropylamino-acetaldehyd-diäthylacetal, Dipropylamino-acetal, Dipropyl-acetalyl-amin $C_{12}H_{27}O_2N = (C_3H_7)_2N \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim 8-stdg. Erhitzen von Dipropylamin mit Chloracetal auf 140—150° (St., P., *B.* **30**, 1510). — Flüssig. Färbt sich allmählich gelblich. Kp: 223°. D^{15}: 0,857. Löslich in viel Wasser. Scheidet sich beim Erwärmen aus der wäßr. Lösung milchig aus. — Ammoniakalische Silberlösung wird in der Kälte kaum, beim Erwärmen leicht, Fehlingsche Lösung auch nicht bei längerem Kochen reduziert. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

Dipropylamino-acetaldehyd-semicarbazon $C_9H_{20}ON_4 = (C_3H_7)_2N \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man behandelt das erwärmte Gemisch von salzsaurem Dipropylaminoacetaldehyd und salzsaurem Semicarbazid mit konz. Natronlauge (St., P., *B.* **30**, 1511). — Krystalle (aus Äther). F: 147°. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwer in Benzol. Stark basisch.

Methyl-dipropyl-acetalyl-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{31}O_3N = (CH_3)(C_3H_7)_2N(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Das Jodid entsteht aus Dipropylaminoacetal und CH_3I (St., P., *B.* **30**, 1510). — Die Base liefert bei der Destillation Methylpropylaminoacetal. — Jodid $C_{13}H_{30}O_2N \cdot I$. Gelblichweiße Krystalle. F: 79—80°. Löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, unlöslich in Benzol.

Tripropyl-äthylal-ammoniumchlorid $C_{11}H_{24}ONCl = (C_3H_7)_3NCl \cdot CH_2 \cdot CHO$. *B.* Man führt das (nur als Sirup erhaltene) Jodpropylat des Dipropylaminoacetals in das Chlorpropylat über und verseift das letztere mit Salzsäure (St., P., *B.* **30**, 1510, 1511). — Blättchen. F: 95—96°. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. — $C_{11}H_{24}ON \cdot Cl + AuCl_3$. Gelbbraunes krystallinisches Pulver. F: 135°. Löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — $2C_{11}H_{29}ON \cdot Cl + PtCl_4 + 4H_2O$. Rotbraune Nadeln. Erweicht bei 110° im Krystallwasser und schmilzt bei 180—183° unter Zers.

Butylamino-acetaldehyd-diäthylacetal, Butylamino-acetal, Butyl-acetalyl-amin $C_{10}H_{23}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Butylamin und 1 Mol.-Gew. Chloracetal im geschlossenen Rohr bei 120—130° (Paal, van Gember, *Ar.* **246**, 311). — Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von widerlichem, an ranzige Butter erinnerndem Geruch. Kp: 207—210°. — Saures Oxalat $C_{10}H_{23}O_2N + C_2H_2O_4$. Blättchen (aus Alkohol + Äther). Bräunt sich bei 184°, schmilzt bei 190°.

Isoamylamino-acetaldehyd-diäthylacetal, Isoamylamino-acetal, Isoamyl-acetalyl-amin $C_{11}H_{25}O_2N = C_5H_{11} \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Isoamylamin und 1 Mol.-Gew. Chloracetal im geschlossenen Rohr bei 120—130° (P., van G., *Ar.* **246**, 313). — Öl. Kp: 215—220°. — $C_{11}H_{25}O_2N + HCl$. Blättchen (aus Alkohol + Äther).

F: 33°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Saures Oxalat $C_{11}H_{25}O_2N + C_2H_2O_4$. Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 204°.

Allylamino-acetaldehyd-diäthylacetal, Allylamino-acetal, Allyl-acetalyl-amin $C_9H_{19}O_2N = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Allylamin und 1 Mol.-Gew. Chloracetal im geschlossenen Rohr bei 120—130° (P., VAN G., *Ar.* **246**, 309). — Öl. Kp: 194—197°. — $C_9H_{19}O_2N + HCl$. Nadeln, Tafeln oder Blätter (aus Alkohol + Äther). F: 110—112°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Saures Oxalat $C_9H_{19}O_2N + C_2H_2O_4$. Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 175°.

[Methyl-(β-allyl-äthyl)-amino]-acetaldehyd-diäthylacetal, [Methyl-(β-allyl-äthyl)-amino]-acetal, Methyl-[β-allyl-äthyl]-acetalyl-amin $C_{12}H_{25}O_2N = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man verreibt 1 Mol.-Gew. Piperidinoacetal-jodmethylat (Syst. No. 3038) mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. feuchtem Silberoxyd und destilliert die erhaltene Ammoniumbase (STOERMER, BURKERT, *B.* **28**, 1248). — Kp: 220°. Riecht fischartig. — $C_{12}H_{25}O_2N + HCl + AuCl_3$. Öl.

Bis-[β.β-diäthoxy-äthyl]-amin, Diacetalyl-amin $C_{12}H_{27}O_4N = NH[CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Man erhitzt 60 g reines Chloracetal und 45 g bei 0° gesättigtes, absol.-alkoh. Ammoniak in geschlossenen Röhren zuerst 20 Stdn. auf 115—120° und dann 20 Stdn. auf 125—130° (Ölbadtemp.); nebenher entstehen Triacetalylamin und wenig Acetalylamin (WOLFF, MARBURG, *A.* **363**, 179; vgl. W., *B.* **21**, 1482). — Wasserhelle Flüssigkeit. Kp_9: 133° (korr.) (W., M.); Kp_{50}: 173—174° (W.); Kp_{745}: 260—262° (korr.) (geringe Zers.) (W., M.). D_{15}^{20}: 0,939 (W., M.). Löst sich in $2^1/_6$ Vol. Wasser von 0° und in 3 Vol. Wasser von 19°; die Löslichkeit fällt mit steigender Temp. noch weiter (W.; W., M.); in jedem Verhältnis mischbar mit Alkohol, Äther, Chloroform (W.). n_D^{21}: 1,4248 (W., M.). Die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch (W.). — Liefert mit konz. Salzsäure bei Zimmertemp. das salzsaure Dioxymorpholin $HN<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH(OH)\\CH_2\cdot CH(OH)\end{smallmatrix}>O$ (Syst. No. 4243) (W., M.). Beim Erhitzen mit Hydroxylamin und sehr verd. Salzsäure auf 90—100° entsteht Glyoxim (W., M.). Gibt bei der Einw. von Natriumnitrit und Essigsäure das N-Nitroso-diacetalylamin (S. 312) (W., M.). Beim Kochen mit Acetanhydrid wird eine bei etwa 290° siedende Acetylverbindung gebildet (W., M.). — Saures Oxalat $C_{12}H_{27}O_4N + C_2H_2O_4$. Blätter (aus absol. Alkohol). F: 174—175° (Zers.). Löslich in etwa 9 Tln. siedendem und in 23 Tln. kaltem Wasser; löslich in ca. 80 Tln. kaltem Alkohol (W., M.). — $2C_{12}H_{27}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Tafeln (aus Wasser). F: 121°. Zersetzt sich beim Eindampfen der wäßr. Lösung unter Abscheidung eines in heißem Wasser sehr schwer löslichen Salzes, das in zinnoberroten Nadeln krystallisiert (W.).

Methyl-bis-[β.β-diäthoxy-äthyl]-amin, Methyl-diacetalyl-amin $C_{13}H_{29}O_4N = CH_3\cdot N[CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Durch Erhitzen von Chloracetal mit Methylaminlösung, neben Methylacetalylamin (KNORR, *B.* **32**, 729). — Kp_{244}: 220—222°.

Tris-[β.β-diäthoxy-äthyl]-amin, Triacetalyl-amin $C_{18}H_{39}O_6N = N[CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2]_3$. *B.* Man erhitzt 60 g reines Chloracetal mit 45 g bei 0° gesättigtem absol.-alkoh. Ammoniak in geschlossenen Röhren zuerst 20 Stdn. auf 115—120° und dann weitere 20 Stdn. auf 125—130° (Ölbadtemp.); nebenher entstehen Diacetalylamin und wenig Acetalylamin (WOLFF, MARBURG, *A.* **363**, 179). — Hellgelbe Flüssigkeit. $Kp_{10.5}$: 173° (korr.); Kp_{745}: 302—304° (korr.) (geringe Zers.). D_{15}^{20}: 0,958. Löslich in 25 Tln. Wasser von 0°, in 76 Tln. Wasser von 19°. Mit den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln in jedem Verhältnis mischbar. n_D^{20}: 1,4322. Schwache Base. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Chlorwasserstoffsäure auf 60—70° das Trimorpholin

$$O<\begin{smallmatrix}CH-CH_2\\CH-CH_2\end{smallmatrix}>N-CH_2-CH<\begin{smallmatrix}O-CH\\O-CH\end{smallmatrix}$$

(Syst. No. 4473). — $2C_{18}H_{39}O_6N + 2HCl + PtCl_4$. Orange bis braunrot gefärbte Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 136° (Zers.). Leicht löslich in warmem Alkohol, weniger in Wasser.

Ureido-acetaldehyd-diäthylacetal, Ureido-acetal, N-Acetalyl-harnstoff $C_7H_{16}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei kürzerem Erwärmen von salzsaurem Aminoacetal mit einem geringen Überschuß von Kaliumcyanat (MARCKWALD, *B.* **25**, 2357). — F: 105°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Äther, schwerer in Chloroform, schwer in Äther und Ligroin. — Beim Erwärmen mit etwas Schwefelsäure entsteht μ-Imidazolon $\begin{smallmatrix}HC-NH\\ \ddot{}\\HC-NH\end{smallmatrix}>CO$ (Syst. No. 3559).

N.N'-Diacetalyl-thioharnstoff $C_{13}H_{28}O_4N_2S = SC[NH\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von Aminoacetal mit einem geringen Überschuß von CS_2 (MARCKWALD, *B.* **25**, 2356). — Krystalle (aus Ligroin). F: 54°.

N-Nitroso-propylaminoacetal $C_9H_{20}O_3N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(NO)\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Auf Zusatz von Natriumnitrit zur gekühlten, verd.-schwefelsauren Lösung des Propylaminoacetals (PAAL, VAN GEMBER, *Ar.* **246**, 308). — Gelbes dickflüssiges Öl. Siedet bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt.

N-Nitroso-butylaminoacetal $C_{10}H_{22}O_3N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(NO)\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Auf Zusatz von Natriumnitrit zur gekühlten, verd.-schwefelsauren Lösung des Butylaminoacetals (P., VAN G., *Ar.* **246**, 312). — Bräunliches dickes Öl.

N-Nitroso-isoamylaminoacetal $C_{11}H_{24}O_3N_2 = C_5H_{11}\cdot N(NO)\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. Gelbliches Öl. Siedet nicht unzersetzt. Unlöslich in Wasser (P., VAN G., *Ar.* **246**, 314).

N-Nitroso-allylaminoacetal $C_9H_{18}O_3N_2 = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot N(NO)\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. Bräunlichgelbes dickliches Öl. Siedet nicht unzersetzt (P., VAN G., *Ar.* **246**, 310).

N-Nitroso-diacetalylamin $C_{12}H_{26}O_5N_2 = ON\cdot N[CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Aus 30 g Diacetalylamin in 40 g Eisessig und 50 g Wasser mit 12 g Natriumnitrit in 40 g Wasser unter Eiskühlung (WOLFF, MARBURG, *A.* **363**, 196). — Dickflüssiges Öl. Kp_{13}: 162° (korr.). D_{15}^{20}: 1,015. Löslich in 73 Vol. Wasser von 0°, in 144 Vol. Wasser von 19°. In allen Verhältnissen mischbar mit Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Ligroin. n_D^{20}: 1,4397.

2. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen C_3H_6O.

1. *Aminoderivate des Propanals* $C_3H_6O = CH_3\cdot CH_2\cdot CHO$.

2-Amino-propanale, α-Amino-propionaldehyde $C_3H_7ON = CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CHO$.

a) ***d-α-Amino-propionaldehyd*** (Konfiguration dem d-Alanin entsprechend) $C_3H_7ON = CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CHO$. *B.* Man reduziert d-Alanin-äthylester mit Natriumamalgam in schwach salzsaurer Lösung, behandelt das Reduktionsprodukt mit alkoh. Salzsäure und verseift das entstandene d-α-Amino-propionaldehyd-diäthylacetal durch Salzsäure (E. FISCHER, KAMETAKA, *A.* **365**, 8, 10). — Reduziert stark FEHLINGsche Lösung.

Diäthylacetal $C_7H_{17}O_2N = CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Reduktion von d-Alanin-äthylester mit Natriumamalgam in schwach salzsaurer Lösung und Behandlung des Reduktionsproduktes mit alkoh. Salzsäure (E. FISCHER, KAMETAKA, *A.* **365**, 7). — Farblose Flüssigkeit. Siedet bei 165—166° (unter partieller Racemisierung); Kp_{11}: 55—56°. D^{20}: 0,902. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. n_D^{20}: 1,41955. In freiem Zustande schwach linksdrehend, in salzsaurer Lösung rechtsdrehend. Für 0,1850 g freies d-α-Aminopropionacetal, gelöst in 1,4 ccm n-Salzsäure + 0,4 ccm Wasser, ist $[\alpha]_D^{19}$ (berechnet für salzsaures Salz): +14,3°. — Neutrales Oxalat $2C_7H_{17}O_2N + C_2H_2O_4$. Blättchen (aus Äther). Schmilzt gegen 176° (korr.) (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

b) ***dl-α-Amino-propionaldehyd*** $C_3H_7ON = CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CHO$. *B.* Entsteht (als solcher oder in Form seines Halbacetals) bei der Reduktion von dl-Alanin-äthylester mit Natriumamalgam in schwach salzsaurer Lösung (NEUBERG, KANSKY, *B.* **41**, 962; *Bio. Z.* **20**, 456). Bei der Oxydation von γ-Amino-α-phenyl-α-butylen $C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot CH(NH_2)\cdot CH_3$ (Syst. No. 1709) mit Ozon in salzsaurer Lösung (neben Benzaldehyd) (HARRIES, REICHARD, *B.* **37**, 615). — Reduziert stark FEHLINGsche Lösung (N., K.; H., R.). Wird durch Alkali und Quecksilberchlorid in 2.5-Dimethyl-pyrazin (Syst. No. 3469) übergeführt (N., K.). — Hydrochlorid. Nadeln (H., R.).

3-Amino-propanal, β-Amino-propionaldehyd $C_3H_7ON = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHO$. *B.* Durch Verseifen seines Diäthylacetals (s. u.) mit wäßr. Oxalsäure oder konz. Salzsäure (WOHL, WOHLBERG, *B.* **34**, 1917). — Der Aldehyd zersetzt sich bei dem Versuch, ihn in freier Form zu isolieren. Reduziert ammoniakalische Silberlösung, nicht aber FEHLINGsche Lösung. — Saures Oxalat $C_3H_7ON + C_2H_2O_4 + H_2O$. Krystalle (aus Wasser + Alkohol + Äther). Wird im Vakuum über P_2O_5 bei 40° wasserfrei. F: 98°. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther. — $2C_3H_7ON + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus wenig Wasser + Alkohol). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Unlöslich, außer in Wasser.

β-Amino-propionaldehyd-diäthylacetal, γ.γ-Diäthoxy-propylamin $C_7H_{17}O_2N = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Neben Bis-[γ.γ-diäthoxy-propyl]-amin $HN[CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2]_2$ (S. 313) durch 8-stdg. Erhitzen von β-Chlor-propionaldehyd-diäthylacetal mit dem 10-fachen Vol. gesättigten alkoh. Ammoniaks auf 115—118° (Ölbadtemp.) (WOHL, WOHLBERG, *B.* **34**, 1916). — Schwer bewegliche, basisch riechende Flüssigkeit. Kp_{18}: 80°. D^{17}: 0,9359. Leicht mischbar mit Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Petroläther.

β-Methylamino-propionaldehyd-diäthylacetal, Methyl-[γ.γ-diäthoxy-propyl]-amin $C_8H_{19}O_2N = CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Neben Methyl-bis-[γ.γ-diäthoxy-propyl]-amin $CH_3\cdot N[CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2]_2$ aus β-Chlor-propionaldehyd-diäthylacetal und Methylamin in Benzol bei 125—135° (WOHL, JOHNSON, *B.* **40**, 4713). — Bewegliches Öl von aminartigem Geruch. Sehr leicht löslich. Reagiert stark alkalisch.

β-Äthylamino-propionaldehyd $C_5H_{11}ON = C_2H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHO$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht durch Spaltung von β-Äthylamino-propionaldehyddiäthylacetal mit rauchender Salzsäure (WOHL, LOSANITSCH, *B.* **38**, 4172). Durch Einw. von Salzsäure auf den trimolekularen β-Äthylamino-propionaldehyd (s. u.) (W., L.). — Der bei der Einw. von Kaliumcarbonat auf das Hydrochlorid freiwerdende Aldehyd geht sofort in die trimolekulare Form über. — $C_5H_{11}ON + HCl$. Eisblumenartige Krystalle (aus wenig Wasser + Alkohol). F: 265—265,5° (korr.). Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in absol. Alkohol.

Trimolekularer β-Äthylamino-propionaldehyd $(C_5H_{11}ON)_3 = (C_2H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHO)_3$. *B.* Durch Zerlegen des Hydrochlorids der monomolekularen Form mit Kaliumcarbonat (W., L., *B.* **38**, 4172). — Sirup. Nicht flüchtig. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, unlöslich in Petroläther, Chloroform. Sehr beständig. Wird beim Erhitzen im Vakuum auf 180° nicht wesentlich verändert. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung, nicht aber FEHLINGsche Flüssigkeit. Färbt fuchsinschweflige Säure rot. Liefert mit Salzsäure das Hydrochlorid der monomolekularen Form zurück.

β-Äthylamino-propionaldehyd-diäthylacetal, Äthyl-[γ.γ-diäthoxy-propyl]-amin $C_9H_{21}O_2N = C_2H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Neben Äthyl-bis-[γ.γ-diäthoxy-propyl]-amin $C_2H_5\cdot N[CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2]_2$ durch Einw. von Äthylamin auf β-Chlor-propionaldehyd-diäthylacetal in Benzol bei 135—140° (WOHL, HERZBERG, LOSANITSCH, *B.* **38**, 4163, vgl. 4615; W., L., *B.* **38**, 4171). — Aminartig riechendes Öl. Kp_{13}: 82,5—83,5°. Sehr leicht löslich in Wasser und organischen Solvenzien. Reagiert stark alkalisch.

Bis-[γ.γ-diäthoxy-propyl]-amin $C_{14}H_{31}O_4N = HN[CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Neben dem entsprechenden primären und tertiären Amin bei 8—10-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. β-Chlor-propionaldehyd-diäthylacetal mit 6 Mol.-Gew. Ammoniak in absol. Alkohol auf 110—112° (Ölbadtemp.) (WOHL, HERZBERG, LOSANITSCH, *B.* **38**, 4161, vgl. 4615; W., L., *B.* **40**, 4685). — Farblose, blauviolett fluorescierende Flüssigkeit, die mit der Zeit schwach gelblich wird (W., L.). Kp_{15}: 157°; D^{15}: 0,9466; schwer löslich in Wasser; mischbar mit organischen Solvenzien (W., H., L.). — Bei der Einw. rauchender Salzsäure entsteht Δ^3-Tetrahydropyridin-aldehyd-(3) $HN<\begin{smallmatrix}CH_2-\!\!-\!\!-CH_2\\CH_2-C(CHO)\end{smallmatrix}>CH$ (Syst. No. 3180) (W., H., L.; W., L.). — Die Salze krystallisieren meist gut (W., H., L.).

Methyl-bis-[γ.γ-diäthoxy-propyl]-amin $C_{15}H_{33}O_4N = CH_3\cdot N[CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Neben β-Methylamino-propionaldehyd-diäthylacetal durch Erhitzen von β-Chlor-propionaldehyd-diäthylacetal mit Methylamin in Benzol auf 125—135° (WOHL, JOHNSON, *B.* **40**, 4713). — Fast farbloses, mit der Zeit gelb werdendes Öl von aminartigem Geruch. $Kp_{0,48}$: 112°. Fast unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Äther und Aceton. Reagiert stark alkal.; löst sich aber in konz. Salzsäure nur langsam unter Erwärmung. — Durch Einwirkung rauchender Salzsäure entsteht N-Methyl-Δ^3-tetrahydropyridin-aldehyd-(3) (Syst. No. 3180).

Äthyl-bis-[γ.γ-diäthoxy-propyl]-amin $C_{16}H_{35}O_4N = C_2H_5\cdot N[CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Neben β-Äthylamino-propionaldehyd-diäthylacetal durch 6—8-stdg. Erhitzen von β-Chlor-propionaldehyd-diäthylacetal mit Äthylamin in Benzol auf 135—140° (WOHL, HERZBERG, LOSANITSCH, *B.* **38**, 4163; vgl. 4615). — Ziemlich dickflüssiges, allmählich gelb, schließlich rot werdendes Öl. $Kp_{0,06}$: 95°; Kp_{13}: 159°. Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Solvenzien. — Bei der Einw. rauchender Salzsäure entsteht N-Äthyl-Δ^3-tetrahydropyridin-aldehyd-(3) (Syst. No. 3180). — $2C_{16}H_{35}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 92—93° (korr.) (Zers.).

Tris-[γ.γ-diäthoxy-propyl]-amin $C_{21}H_{45}O_6N = N[CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2]_3$. *B.* Neben dem entsprechenden sekundären und primären Amin beim Erhitzen von β-Chlor-propionaldehyd-diäthylacetal mit alkoh. Ammoniak auf 110—112° (Ölbadtemp.) (WOHL, LOSANITSCH, *B.* **40**, 4685; W., GROSSE, *B.* **40**, 4719). — Citronengelbes dickflüssiges Öl. Kp_{11}: 209° bis 210°; $Kp_{0,06}$: 127—128° (W., L.). Schwimmt auf Wasser, ohne sich merklich darin zu lösen; mischbar mit den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (W., L.).

Methyl-tris-[γ.γ-diäthoxy-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_{22}H_{49}O_7N = CH_3\cdot N(OH)\cdot [CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5]_2]_3$. *B.* Das Jodid entsteht durch Anlagerung von Methyljodid an Tris-[γ.γ-diäthoxy-propyl]-amin (WOHL, GROSSE, *B.* **40**, 4720). — Durch Eindampfen der wäßr. Lösung des Chlorids mit einem Tropfen Salzsäure im Vakuum bei 50° entsteht unter Abspaltung von Acrolein N-Methyl-Δ^3-tetrahydropyridin-aldehyd-(3) (Syst. No. 3180). — Salze. Chlorid. Äußerst zerfließliche Krystalle. — $C_{22}H_{48}O_6N\cdot I$. Krystalle (aus

siedendem Äther). F: 93,5°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Eisessig, schwer in absol. Äther; unlöslich in Ligroin und Petroläther. — $C_{22}H_{48}O_6N \cdot Cl + AuCl_3$. F: 57°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, schwer in Petroläther und Ligroin, fast unlöslich in Wasser.

β-Acetamino-propionaldehyd-diäthylacetal, N-[γ.γ-Diäthoxy-propyl]-acetamid $C_9H_{19}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Eintropfen von 15 g Essigsäureanhydrid zu einer mit Natriumcarbonat versetzten Lösung von 10 g β-Amino-propionaldehyd-diäthylacetal in 20 ccm Wasser (WOHL, WOHLBERG, *B.* **34**, 1921). — Gelbliches Öl. D^{17}: 0,9937. Unlöslich in Petroläther, sonst leicht löslich. Zersetzt sich beim Erwärmen.

β-Ureido-propionaldehyd-diäthylacetal, N-[γ.γ-Diäthoxy-propyl]-harnstoff $C_8H_{18}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Eindampfen der schwach alkalisch gemachten Lösung von salzsaurem β-Amino-propionaldehyd-diäthylacetal mit KCNO (WOHL, WOHLB., *B.* **34**, 1920). — Etwas zerfließliche Krystalle (aus Alkohol). F: 61°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol; löslich in Äther, Petroläther, unlöslich in Benzol.

2. *Aminoderivate des Propanons* $C_3H_6O = CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$.

Amino-propanon, Amino-aceton, Acetonyl-amin $C_3H_7ON = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Bei 4-stdg. Kochen von 20 g Acetonylphthalimid $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CO)_2C_6H_4$ (Syst. No. 3211) mit 140 ccm 20%iger Salzsäure (GABRIEL, PINKUS, *B.* **26**, 2198; vgl. auch G., COLMAN, *B.* **35**, 3806). Bei allmählichem Eintragen von 8,7 g Isonitrosoaceton in ein gekühltes Gemisch aus 45 g krystallisiertem Zinnchlorür und 65 ccm Salzsäure (D: 1,19) (G., P.). Beim Versetzen einer Lösung von 1 Tl. Isonitrosoaceton in 10 Tln. Wasser und 4 Tln. Eisessig mit 2 Tln. Zinkstaub (G., P.). Durch Reduktion von Nitroaceton (LUCAS, *B.* **32**, 3181). Aminoaceton soll nach CH. CLOEZ (*A. ch.* [6] **9**, 159) auch bei der Einw. von trocknem Ammoniak auf Chloraceton entstehen; vgl. dagegen aber G., P., *B.* **26**, 2197. — Nicht in freier Form isoliert. — Reduziert FEHLINGsche Lösung schon in der Kälte (G., P.). Bei der Oxydation in alkal. Lösung durch Quecksilberoxyd, Quecksilberchlorid, rotes Blutlaugensalz, Kupfersalze, Wasserstoffsuperoxyd usw. entsteht 2.5-Dimethyl-pyrazin (Syst. No. 3469) (G., P.; G., D. R. P. 76086; *Frdl.* **4**, 1205). Beim Eintragen des Hydrochlorids in gekühlte 33%ige Kalilauge erhält man die Verbindung $C_6H_{10}N_2$ (s. u.) (G., COLMAN; vgl. auch G., *B.* **41**, 1129). Das Hydrochlorid gibt beim Stehen mit Cyanwasserstoff in absol. Alkohol die Verbindung $C_4H_6N_2$ (s. u.) (G., *B.* **38**, 752). Beim Erhitzen des Hydrochlorids mit Kaliumrhodanid in Wasser entsteht 2-Mercapto-4-methyl-imidazol $\begin{matrix} CH_3 \cdot C - NH \\ HC \quad N \end{matrix} \!\!>\!\! C \cdot SH$ (Syst. No. 3562) (G., P.). Mit Benzaldehyd in verd. Natronlauge wird 2-Methyl-5-styryl-pyrazindihydrid (?) $CH_3 \cdot C \!<\! \begin{matrix} N - CH_2 \\ CH_2 - N \end{matrix} \!>\! C \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_5$ (?) (Syst. No. 3485) gebildet (ALEXANDER, *M.* **25**, 1074). Phenylhydrazin erzeugt Methylglyoxal-bis-phenylhydrazon (G., P.). — $C_3H_7ON + HCl$. Tafeln (aus absol. Alkohol + absol. Äther). F: 75°. Äußerst hygroskopisch (G., Co.; vgl. A.). — Aminoaceton-natrium-pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — $2C_3H_7ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln oder Täfelchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 188° bis 189° unter Schäumen. Sehr leicht löslich in Wasser (G., P.).

Verbindung $C_6H_{10}N_2$. *B.* Beim Eintragen von Aminoaceton-Hydrochlorid in gekühlte 33%ige Kalilauge (GABRIEL, COLMAN, *B.* **35**, 3807; vgl. G., *B.* **41**, 1129). — Oktaederähnliche Krystalle (aus Essigester). F: 115—116°. Leicht löslich in Wasser mit alkalischer Reaktion. — Reduziert FEHLINGsche Lösung nicht. Läßt sich weder zu 2.5-Dimethylpyrazin oxydieren noch zu 2.5-Dimethyl-piperazin reduzieren. Liefert beim Kochen mit Salzsäure Aminoaceton zurück. — Oxalat $C_6H_{10}N_2 + C_2H_2O_4$. Radialfaserige Kugeln resp. Nadeln. F: 176—177° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Pikrat $C_6H_{10}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln. Sintert von 160° an, schmilzt zwischen 163° und 168° unter Zers. — $C_6H_{10}N_2 + HCl + AuCl_3$. Schief abgeschnittene, schwefelgelbe Prismen. — $2C_6H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Blättchen.

Verbindung $C_4H_6N_2$ [oder $(C_4H_6N_2)_x$?]. *B.* Beim 8-tägigen Stehen von Aminoaceton-Hydrochlorid mit Cyanwasserstoff in absol. Alkohol (GABRIEL, *B.* **38**, 753). — Krystallpulver (aus Wasser). Sintert bei ca. 180° unter Gelbfärbung, schmilzt bei 190—192° unter Aufschäumen. — Spaltet sich mit heißem Wasser partiell in die Komponenten.

Dimethylamino-aceton, Dimethyl-acetonyl-amin $C_5H_{11}ON = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von überschüssigem Chloraceton in eine 30%ige wäßr. Lösung von Dimethylamin (STOERMER, DZIMSKI, *B.* **28**, 2223). Entsteht auch, wenn man Dimethyl-isoamyl-acetonyl-ammoniumhydroxyd destilliert (ST., POGGE, *B.* **29**, 873). — Flüssig.

Kp: 123°. Mischbar mit Wasser, Alkohol und Äther (St., D.). Läßt sich durch Methylmagnesiumjodid in Dimethylamino-trimethylcarbinol $(CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)_2$ überführen (Riedel, D. R. P. 169819; *C.* **1906** I, 1586). — $C_5H_{11}ON + HCl + AuCl_3$. Gelber krystallinischer Niederschlag. F: 145—146°. — $2C_5H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. Schmilzt, langsam erhitzt, bei 176° unter Zers. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Dimethylamino-acetoxim, Dimethyl-[β-oximino-propyl]-amin $C_5H_{12}ON_2 = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Dimethylaminoaceton, salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat (Stoermer, Dzimski, *B.* **28**, 2224). — Nadeln (aus Benzol). F: 99°. Sublimierbar. Leicht löslich in Wasser, Äther und Alkohol.

Trimethyl-acetonyl-ammoniumhydroxyd $C_6H_{15}O_2N = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Einleiten von trocknem Trimethylamin in eine durch Eis und Kochsalz gekühlte Lösung von 1 Tl. trocknem Chloraceton in 30 Tln. absol. Äthers; man läßt einige Stunden stehen (Niemilowicz, *M.* **7**, 242). Es entsteht auch durch Zusatz der berechneten Menge Chloraceton zu einer 33%igen Lösung von Trimethylamin in absol. Alkohol unter Abkühlung; man läßt 2 Tage lang stehen (E. Schmidt, Furnée, *Ar.* **236**, 344). Das Bromid wird aus Bromaceton und Trimethylamin gewonnen (Brendler, Tafel, *B.* **31**, 2683). Das Jodid bildet sich aus Dimethylaminoaceton und Methyljodid (Stoermer, Dzimski, *B.* **28**, 2224). — Chlorid, Koprinchlorid $C_6H_{14}ON\cdot Cl$. Krystalle (N.; E. Sch., F.). Sehr hygroskopisch; leicht löslich in absol. Methylalkohol und Äthylalkohol (N.). Gibt Fällungen mit Phosphormolybdaten, Phosphorwolframaten, Tannin usw. (N.). Bewirkt zentrale, vom Gehirn absteigende Narkose; in großen Gaben wirkt es beim Frosch curareartig (H. Meyer, *Ar.* **236**, 338; vgl. Exner, *M.* **7**, 247). — Bromid $C_6H_{14}ON\cdot Br$. Nadeln (beim Verdunsten der konz. alkoh. Lösung in einer Äther-Atmosphäre). An der Luft zerfließlich. Schmilzt bei 190° zu einer braunen Flüssigkeit, aus der bei 195—200° ein gelbes Öl unter Hinterlassung von Tetramethylammoniumbromid abdestilliert. Leicht löslich in Alkohol. Liefert bei der Einw. von Bromwasser ein Perbromid, das sich zu Trimethylbromacetonyl-ammoniumbromid (s. u.) zersetzt (B., T.). — Jodid $C_6H_{14}ON\cdot I$. Nadeln (aus Alkohol). F: 168°. Löslich in Wasser, Alkohol, unlöslich in Äther (St., D.). — Chloroaurat $C_6H_{14}ON\cdot Cl + AuCl_3$. Hellgoldgelbe Nadeln oder dicke Säulen. F: 139,5° (N.). Schwer löslich in Wasser (E. Sch., F.). — Chloroplatinat $2C_6H_{14}ON\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbrote Nadeln (N.). F: 238—240° (E. Sch., F.). Schwer löslich in kaltem Wasser (N.).

Trimethyl-bromacetonyl-ammoniumbromid $C_6H_{13}ONBr_2 = CH_2Br\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3Br$ oder $CH_3\cdot CO\cdot CHBr\cdot N(CH_3)_3Br$. *B.* Durch Zufügen von Bromwasser zur wäßr. Lösung des Trimethyl-acetonyl-ammoniumbromids und Zersetzen des hierbei ausfallenden rotgelben krystallinischen Perbromids (Brendler, Tafel, *B.* **31**, 2685). — Zerfließliche Krystallmasse (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. — Beim Erwärmen färbt sich die wäßr. Lösung intensiv gelb und dann braun, während viel Trimethylamin entweicht.

Oxim des Trimethyl-acetonyl-ammoniumchlorids, Trimethyl-[β-oximino-propyl]-ammoniumchlorid, Koprinchloridoxim $C_6H_{15}ON_2Cl = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3Cl$. *B.* Aus Trimethyl-acetonyl-ammoniumchlorid und Hydroxylamin (E. Schmidt, Furnée, *Ar.* **236**, 345). — Farblose Säulen. F: 212°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther. — Konnte einmal (unter nicht näher festgestellten Versuchsbedingungen) durch Natriumamalgam in alkoh.-essigsaurer Lösung zu Trimethyl-[β-amino-propyl]-ammoniumchlorid (S. 260) reduziert werden; meist aber bewirkt Natriumamalgam nur Verseifung zu Trimethyl-acetonyl-ammoniumchlorid. Liefert bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid ein isomeres Umlagerungsprodukt (s. u.), während die meisten anderen Agenzien (Salzsäure, Schwefelsäure, Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid), welche sonst Umlagerung der Oxime hervorrufen, hier nicht oder in anderer Weise einwirken. Kalte rauchende Salzsäure sowie konz. Schwefelsäure bei 100° verseifen zu Trimethyl-acetonyl-ammoniumchlorid. Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade liefern das Acetylderivat, während Acetylchlorid bei 100° im Rohr nicht reagiert und mit Essigsäureanhydrid bei 150° im geschlossenen Rohr teilweise Verkohlung und Abspaltung von Trimethylamin eintritt. Benzoylchlorid auf dem Wasserbade gibt das Benzoylderivat (Syst. No. 929) (E. Sch., F.). — Physiologische Wirkung: H. Meyer, *Ar.* **236**, 338. — $C_6H_{15}ON_2\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. F: 170—171°. Wird beim Umkrystallisieren zersetzt (E. Sch., F.). — $2C_6H_{15}ON_2\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbrote Krystalle. F: 206°. Wird beim Erwärmen in Lösung zersetzt (E. Sch., F.).

Verbindung $C_6H_{15}ON_2Cl$. *B.* Durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf das in Phosphoroxychlorid gelöste Oxim des Trimethyl-acetonyl-ammoniumchlorids unter Eiskühlung (E. Sch., F., *Ar.* **236**, 352). — Chloroaurat und Chloroplatinat entwickeln beim Erwärmen mit Barytwasser starken Geruch nach rohem Acetamid. — $C_6H_{15}ON_2Cl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. F: 128°. — $2C_6H_{15}ON_2Cl + PtCl_4$. Nadeln. F: 227°.

Acetylderivat des Oxims des Trimethyl-acetonyl-ammoniumchlorids, Trimethyl-[β-acetoximino-propyl]-ammoniumchlorid $C_8H_{17}O_2N_2Cl = CH_3\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)$

$CH_2 \cdot N(CH_3)_3Cl$. *B.* Aus dem Oxim des Trimethyl-acetonyl-ammoniumchlorids durch Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (E. SCH., F., *Ar.* **236**, 350, 351). — Strahlig krystallinische Masse. — $C_8H_{17}O_2N_2 \cdot Cl + AuCl_3$. Gelber krystallinischer Niederschlag. F: 120—122°.

Diäthylamino-aceton, Diäthyl-acetonyl-amin $C_7H_{15}ON = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 1 Mol.-Gew. Chloraceton in 2 Mol.-Gew. mit Äther verd. Diäthylamin (STOERMER, DZIMSKI, *B.* **28**, 2226). — Flüssig. Siedet bei 155—156° (unter geringer Bräunung). Kp_{16}: 64°. Mischbar mit Wasser, Alkohol und Äther. — $C_7H_{15}ON + HCl$. — $2C_7H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. Schmilzt, langsam erhitzt, bei 176°.

Diäthylamino-acetoxim, Diäthyl-[β-oximino-propyl]-amin $C_7H_{16}ON_2 = CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. Nadeln (aus Alkohol + Wasser). F: 49°. Sehr leicht löslich in Alkohol usw. Flüchtig mit Wasserdämpfen (ST., DZ., *B.* **28**, 2226).

Methylpropylamino-aceton, Methyl-propyl-acetonyl-amin $C_7H_{15}ON = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Destillation der alkoh. Lösung von Methyl-dipropyl-acetonyl-ammoniumhydroxyd (s. u.) (STOERMER, POGGE, *B.* **29**, 869). — Kp: 129°. Mischbar mit Alkohol und Äther. — $2C_7H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$. Rotbraune Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 169—170°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, unlöslich in Äther.

Dipropylamino-aceton, Dipropyl-acetonyl-amin $C_9H_{19}ON = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 21,7 g Chloraceton in 50 g Dipropylamin, die mit dem gleichen Vol. Äther verdünnt sind (ST., P., *B.* **29**, 867). — Kp: 188°. D^{14}: 0,8337. Mischbar mit Alkohol und Äther, schwer löslich in Wasser. — Reduziert FEHLINGsche Lösung schon in der Kälte. — $C_9H_{19}ON + HCl$. Blättchen (aus Alkohol). — $C_9H_{19}ON + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Blättchen. F: 95—96°. Schwer löslich in Wasser. — $2C_9H_{19}ON + 2HCl + PtCl_4$. Rotbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 175—176°.

Dipropylamino-acetoxim, Dipropyl-[β-oximino-propyl]-amin $C_9H_{20}ON_2 = CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$. Öl (ST., P., *B.* **29**, 868).

Dipropylamino-aceton-semicarbazon $C_{10}H_{22}ON_4 = CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Dipropylaminoaceton, salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat (ST., P., *B.* **29**, 869). — Krystallpulver. F: 110°. Leicht löslich in Alkohol.

Methyl-dipropyl-acetonyl-ammoniumhydroxyd $C_{10}H_{23}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Dipropylaminoaceton und Methyljodid (ST., P., *B.* **29**, 868). — Die Base liefert bei der Destillation in alkoh. Lösung Methylpropylaminoaceton. — Jodid $C_{10}H_{22}ON \cdot I$. Nadeln (aus Alkohol). F: 234°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Methylisobutylamino-aceton, Methyl-isobutyl-acetonyl-amin $C_8H_{17}ON = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Destillation von Methyl-diisobutyl-acetonyl-ammoniumhydroxyd (s. u.) (ST., P., *B.* **29**, 871). — Kp: 154—155°. Mischbar mit Alkohol und Äther. — $2C_8H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$. Rotbraune Nadeln. F: 149—150°. Löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

Diisobutylamino-aceton, Diisobutyl-acetonyl-amin $C_{11}H_{23}ON = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Chloraceton und Diisobutylamin in Äther (ST., P., *B.* **29**, 869). — Kp: 206—207°. D^{17}: 0,8735. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — $C_{11}H_{23}ON + HCl$. Nadeln. F: 276°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{11}H_{23}ON + HBr$. Blätter (aus verd. Alkohol). F: 279°. — $C_{11}H_{23}ON + HI$. Schuppen. F: 281°. — $C_{11}H_{23}ON + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. F: 145°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — $2C_{11}H_{23}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbbraunes Krystallmehl (aus Alkohol). F: 176—177°.

Diisobutylamino-aceton-semicarbazon $C_{12}H_{26}ON_4 = CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot N[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$. Krystallpulver. F: 132°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser (ST., P., *B.* **29**, 871).

Methyl-diisobutyl-acetonyl-ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{27}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Diisobutylaminoaceton und Methyljodid (ST., P., *B.* **29**, 871). — Die Base liefert bei der Destillation Methylisobutylaminoaceton. — Jodid $C_{12}H_{26}ON \cdot I$. Krystalle. F: 288°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Methylisoamylamino-aceton, Methyl-isoamyl-acetonyl-amin $C_9H_{19}ON = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_5H_{11}$. *B.* Durch Destillation von Methyl-diisoamyl-acetonyl-ammoniumhydroxyd (S. 317) (ST., P., *B.* **29**, 873). — Kp: 175—176°. — $2C_9H_{19}ON + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln. F: 139—140°.

Dimethyl-isoamyl-acetonyl-ammoniumhydroxyd $C_{10}H_{23}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2(C_5H_{11}) \cdot OH$. *B.* Das (nicht näher beschriebene) Jodid entsteht aus Methylisoamylaminoaceton und Methyljodid (ST., P., *B.* **29**, 873). — Die Base liefert bei der Destillation Dimethylaminoaceton.

Diisoamylamino-aceton, Diisoamyl-acetonyl-amin $C_{13}H_{27}ON = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(C_5H_{11})_2$. *B.* Aus Chloraceton und mit wenig Äther verd. Diisoamylamin (STOERMER, POGGE, *B.* **29**, 871). — Kp: 219—220°. D^{17}: 0,8911. — $C_{13}H_{27}ON + HCl$. Blättchen (aus Salzsäure). Schmilzt oberhalb 290°. Schwer löslich in Wasser. — $C_{13}H_{27}ON + HBr$. Schuppen (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 290°. — $C_{13}H_{27}ON + HI$. Schuppen (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 290°.

Diisoamylamino-acetoxim, Diisoamyl-[β-oximino-propyl]-amin $C_{13}H_{28}ON_2 = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot N(C_5H_{11})_2$. Blättchen (aus Alkohol). Schwer löslich in Aceton, Benzol und Ligroin (ST., P., *B.* **29**, 872).

Diisoamylamino-aceton-semicarbazon $C_{14}H_{30}ON_4 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot N(C_5H_{11})_2$. Krystallpulver. F: 166° (ST., P., *B.* **29**, 873).

Methyl-diisoamyl-acetonyl-ammoniumhydroxyd $C_{14}H_{31}O_2N = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(CH_3)(C_5H_{11})_2\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Diisoamylaminoaceton und CH_3I (ST., P., *B.* **29**, 872). — Die Base liefert bei der Destillation Methylisoamylaminoaceton. — Jodid $C_{14}H_{30}ON\cdot I$. Schuppen. Schmilzt oberhalb 290°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Tris-[β-oximino-propyl]-amin, Triacetonylamin-trioxim $C_9H_{18}O_3N_4 = [CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2]_3N$. *B.* Durch Einleiten von NH_3 in die äther. Lösung des Chloracetoxims unter Kühlung (MATTHAIOPOULOS, *B.* **31**, 2396). — Krystallinische Masse (aus warmem Wasser oder Alkohol). Schmilzt bei 184,5° (unter Bräunung), zersetzt sich bei 187° unter Gasentwicklung. Riecht beim Verbrennen nach verbrannter Wolle. Ziemlich löslich in heißem Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther. — Reduziert Silberlösung unter Spiegelbildung.

Methyl-tris-[β-oximino-propyl]-ammoniumjodid $C_{10}H_{21}O_3N_4I = [CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2]_3N(CH_3)I$. *B.* Durch längeres Kochen von Triacetonylamintrioxim mit Methyljodid (M., *B.* **31**, 2397). — Krystalle (aus Alkohol). F: 231° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol. — Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entsteht eine zerfließliche, intensiv nach faulem Fleisch riechende Verbindung.

Äthyl-tris-[β-oximino-propyl]-ammoniumjodid $C_{11}H_{23}O_3N_4I = [CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2]_3N(C_2H_5)I$. *B.* Durch 3—4-stdg. Kochen des Triacetonylamintrioxims mit Äthyljodid (M., *B.* **31**, 2398). — Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich. Zersetzt sich bei 236°. Färbt sich nach einigen Tagen gelblich.

Trimethyl-bromacetonyl-ammoniumbromid $C_6H_{13}ONBr_2 = CH_2Br\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3Br$ oder $CH_3\cdot CO\cdot CHBr\cdot N(CH_3)_3Br$ s. S. 315.

Disulfon aus Amino-aceton-diäthylmercaptol, [β.β-Bis-äthylsulfon-propyl]-amin, β.β-Bis-äthylsulfon-α-amino-propan, Amino-sulfonal $C_7H_{17}O_4NS_2 = CH_3\cdot C(SO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* [β.β-Bis-äthylsulfon-propyl]-phthalimid (Syst. No. 3211) wird mit der 5-fachen Menge starker Salzsäure 3 Stdn. auf 170° erhitzt (POSNER, *B.* **32**, 1244). — Säulenförmige Krystalle (aus Äther). F: 94—96° (korr.). Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Eisessig, ziemlich schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Ligroin. — $C_7H_{17}O_4NS_2 + HCl$. Krystalle. F: 190—191° (korr.). Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. — $2C_7H_{17}O_4NS_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Säulen. F: 225° (Zers.).

Disulfon aus Amino-aceton-diisoamylmercaptol, [β.β-Bis-isoamylsulfon-propyl]-amin, β.β-Bis-isoamylsulfon-α-amino-propan $C_{13}H_{29}O_4NS_2 = CH_3\cdot C(SO_2\cdot C_5H_{11})_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* [β.β-Bis-isoamylsulfon-propyl]-phthalimid (Syst. No. 3211) wird mit der 2—3-fachen Menge starker Salzsäure 4 Stdn. auf 175—180° erhitzt (POSNER, FAHRENHORST, *B.* **32**, 2757). — Nadeln. F: 104—106°. Leicht löslich in allen Solvenzien, außer Wasser. — $C_{13}H_{29}O_4NS_2 + HCl$. Nadeln. F: 85—88°. — $2C_{13}H_{29}O_4NS_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus Salzsäure). F: 219—220°.

Disulfon aus Ureido-aceton-diäthylmercaptol, N-[β.β-Bis-äthylsulfon-propyl]-harnstoff, Ureido-sulfonal $C_8H_{18}O_5N_2S_2 = CH_3\cdot C(SO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem Aminosulfonal (s. o.) und Kaliumcyanat in Wasser (P., F., *B.* **32**, 2752). — Tafeln (aus heißem Wasser). F: 224—225°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser und heißem Alkohol.

Disulfon aus Thioureido-aceton-diäthylmercaptol, N-[β.β-Bis-äthylsulfon-propyl]-thioharnstoff, Thioureido-sulfonal $C_8H_{18}O_4N_2S_3 = CH_3\cdot C(SO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem Aminosulfonal (s. o.) und Kaliumrhodanid in Wasser (P., F., *B.* **32**, 2752). — Tafeln (aus heißem Wasser). F: 201°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser, heißem Alkohol und Eisessig.

N.N'-Bis-[β.β-bis-äthylsulfon-propyl]-thioharnstoff $C_{15}H_{32}O_8N_2S_5 = [CH_3\cdot C(SO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot NH]_2CS$. *B.* Durch Erhitzen von Aminosulfonal (s. o.) mit CS_2 in Alkohol

(P., F., *B.* **32**, 2753). — Nadeln (aus Wasser), vierseitige Tafeln (aus Alkohol). F: 159—161°. Schwer löslich in kaltem Wasser und in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol.

Disulfon aus Ureido-aceton-diisoamylmercaptol, N-[β.β-Bis-isoamylsulfon-propyl]-harnstoff $C_{14}H_{30}O_5N_2S_2 = CH_3\cdot C(SO_2\cdot C_5H_{11})_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem [β.β-Bis-isoamylsulfon-propyl]-amin (S. 317) und Kaliumcyanat in Wasser (P., F., *B.* **32**, 2760). — Mikroskopische Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). F: 215—216°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

Disulfon aus Thioureido-aceton-diisoamylmercaptol, N-[β.β-Bis-isoamylsulfon-propyl]-thioharnstoff $C_{14}H_{30}O_4N_2S_3 = CH_3\cdot C(SO_2\cdot C_5H_{11})_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem [β.β-Bis-isoamylsulfon-propyl]-amin (S. 317) und Kaliumrhodanid in Wasser (P., F., *B.* **32**, 2760). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 148—149°. Leicht löslich in den meisten Solvenzien, schwer in Wasser und Ligroin.

N.N'-Bis-[β.β-bis-isoamylsulfon-propyl]-thioharnstoff $C_{27}H_{56}O_8N_2S_5 = [CH_3\cdot C(SO_2\cdot C_5H_{11})_2\cdot CH_2\cdot NH]_2CS$. *B.* Durch Erhitzen von [β.β-Bis-isoamylsulfon-propyl]-amin (S. 317) mit Schwefelkohlenstoff in Alkohol (P., F., *B.* **32**, 2760). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 125—126°. Schwer löslich in Wasser und Ligroin, leicht in den übrigen Solvenzien.

1.3-Diamino-propanon, α.α'-Diamino-aceton, symm. Diamino-aceton $C_3H_8ON_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Man trägt allmählich unter Umschütteln und Kühlen 11,6 g gepulvertes Diisonitrosoaceton in die Lösung von 135 g Zinnchlorür in 180 ccm Salzsäure (D: 1,19) ein, löst 20 g des nach 2 Tagen in der Kälte ausgeschiedenen Zinndoppelsalzes in einer Mischung von 250 ccm heißem Wasser und 15 ccm konz. Salzsäure und behandelt mit Schwefelwasserstoff (Kalischer, *B.* **28**, 1520). Aus den Verbindungen $C_{18}H_{14}O_4N_2$ und $C_{18}H_{16}O_5N_2$, die beim Erhitzen von Hippursäureäthylester (Syst. No. 920) mit Natriumäthylat entstehen, sowie aus der Verbindung $C_{11}H_{10}O_3N_2$, welche aus den vorgenannten Verbindungen $C_{18}H_{14}O_4N_2$ und $C_{18}H_{16}O_5N_2$ erhältlich ist, durch Kochen mit einem Gemisch von Schwefelsäure, Eisessig und Wasser (Rügheimer, *B.* **21**, 3328; **22**, 1955, 1957). Über Versuche zur Gewinnung von α.α'-Diamino-aceton, ausgehend von α.α'-Diphthalimido-aceton (Syst. No. 3218), vgl. Gabriel, Posner, *B.* **27**, 1042. — Nicht in freier Form isoliert. — Reduziert Fehlingsche Lösung schon in der Kälte (G., P.; K.). Das salzsaure Salz gibt bei der Einw. von $AgNO_2$ in Wasser Dioxy-aceton (K.). Es liefert mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid α.α'-Bis-acetamino-aceton (Franchimont, Friedmann, *R.* **26**, 226). Es reagiert mit Chlorameisensäuremethylester in wäßr.-alkal. Lösung unter Bildung von α.α'-Bis-carbomethoxyamino-aceton (Fra., Fri.; vgl. Rügheimer, Mischel, *B.* **25**, 1568). Bei mehrtägiger Einw. von Kaliumcyanat auf das Sulfat in konz. wäßr. Lösung entsteht (nicht rein isoliertes) α.α'-Diureido-aceton, das schon durch Trocknen bei gewöhnlicher Temp. in Acetonylenbiuret $CO<\begin{smallmatrix}CH_2-NH-CO\\CH_2-NH-CO\end{smallmatrix}>NH$ (Syst. No. 3889) übergeht (R., M.). α.α'-Diamino-aceton liefert mit Benzoylchlorid Benzenyl-α.α'-diamino-aceton $CO<\begin{smallmatrix}CH_2-NH\\CH_2-N\end{smallmatrix}>C\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3568); reagiert analog mit Phenylessigsäurechlorid (R., M.). — $C_3H_8ON_2 + 2HCl$ (aus Wasser + Alkohol oder aus heißer verd. Essigsäure) (Fra., Fri.). — $C_3H_8ON_2 + 2HCl + H_2O$. Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (K.). — $C_3H_8ON_2 + 2HCl + 1^1/_2 H_2O$. Krystalle, die bald matt werden (aus Wasser) (R., M.; Fra., Fri.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Chloroform, unlöslich in starkem Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol (R., M.). — $C_3H_8ON_2 + H_2SO_4$. Täfelchen oder Nädelchen (aus Wasser + Alkohol). Äußerst löslich in Wasser (R., *B.* **22**, 1955). — Pikrat s. Syst. No. 523. — $C_3H_8ON_2 + 2HCl + SnCl_2$. Derbe Krystalle (aus salzsäurehaltigem Wasser). Schäumt bei 203° unter Schwärzung. Leicht löslich in Wasser (K.). — $C_3H_8ON_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangefarbene Tafeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). Verliert das Wasser beim Erhitzen auf dem Wasserbad (R., *B.* **21**, 3328; **22**, 1955).

α.α'-Bis-acetamino-aceton $C_7H_{12}O_3N_2 = (CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2)_2CO$. *B.* Aus salzsaurem α.α'-Diamino-aceton, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (Franchimont, Friedmann, *R.* **26**, 226). — Blättchen (aus Alkohol). F: 200°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, schwer in Äther.

α.α'-Diamino-aceton-N.N'-bis-carbonsäuremethylester, α.α'-Bis-[carbomethoxy-amino]-aceton $C_7H_{12}O_5N_2 = (CH_3\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH_2)_2CO$. *B.* Aus salzsaurem α.α'-Diamino-aceton und Chlorameisensäuremethylester in wäßr. Lösung in Gegenwart von Natriumhydroxyd, Soda oder Natriumacetat (Fra., Fri., *R.* **26**, 224). — Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 154°. Unverändert löslich in starker Salzsäure. — Zersetzt sich unter Gasentwicklung bei 225—230°. Löst sich in absol. Salpetersäure (acide azotique réel) unter Bildung des N.N'-Dinitroderivats. Wird durch Erhitzen mit Salzsäure auf 100° im geschlossenen Rohr unter Rückbildung von α.α'-Diamino-aceton gespalten.

α.α'-Bis-[N-nitro-carbomethoxy-amino]-aceton $C_7H_{10}O_9N_4 = [CH_3 \cdot O_2C \cdot N(NO_2) \cdot CH_2]_2CO$. *B.* Aus α.α'-Bis-[carbomethoxyamino]-aceton durch Auflösen in absol. Salpetersäure (acide azotique réel) (FRA., FRI., *R.* **26**, 226). — Nadeln (aus heißem Äther). F: 77°. Fast unlöslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol.

3. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen C_4H_8O.

1. *Aminoderivate des Butanals* $C_4H_8O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$.

4-Amino-butanal, γ-Amino-butyraldehyd $C_4H_9ON = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$. *B.* Durch 36-stdg. Einw. einer wäßr. Oxalsäurelösung auf γ-Amino-butyraldehyd-diäthylacetal (s. u.) (WOHL, SCHÄFER, THIELE, *B.* **38**, 4158). — Der freie Aldehyd und seine Salze sind leicht zersetzlich. — $2C_4H_9ON + 2HCl + PtCl_4$. Leicht in sirupöse Massen übergehende Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther.

γ-Amino-butyraldehyd-diäthylacetal $C_8H_{19}O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Reduktion von β-Cyan-propionaldehyd-diäthylacetal mit Natrium und Alkohol (WOHL, SCHÄFER, *B.* **34**, 1924; vgl. W., SCH., THIELE, *B.* **38**, 4157). — Stark basisches Öl. Kp_{21}: 96°; Kp: 196° (W., SCH.). D_4^{17}: 0,9328 (W., SCH., TH.). Mischbar mit Wasser, Alkohol, Äther (W., SCH.).

γ-Formylamino-butyraldehyd $C_5H_9O_2N = OHC \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$. *B.* Durch 36-stdg. Einw. wäßr. Oxalsäurelösung auf γ-Formylamino-butyraldehyd-diäthylacetal (W., SCH., TH., *B.* **38**, 4159). — $2C_5H_9O_2N + 2HCl + PtCl_4$. F: 176° (Zers.). Löslich in kaltem Wasser unter partieller Umwandlung in sirupöse Produkte.

γ-Formylamino-butyraldehyd-diäthylacetal $C_9H_{19}O_3N = OHC \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch 18-stdg. Einw. von Ameisensäureäthylester auf γ-Amino-butyraldehyd-diäthylacetal (W., SCH., TH., *B.* **38**, 4159). — Öl. Kp_{14}: 170°. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther und anderen organischen Solvenzien.

2. *Aminoderivate des Butanons* $C_4H_8O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$.

1-Amino-butanon-(2), Aminomethyl-äthyl-keton $C_4H_9ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch 4-stdg. Kochen von Phthalimidomethyl-äthyl-keton mit 20%iger Salzsäure (KOLSHORN, *B.* **37**, 2475). — Reduziert FEHLINGsche Lösung. Wird von $HgCl_2$ in alkal. Lösung zu 2.5-Diäthyl-pyrazin (Syst. No. 3469) oxydiert. Natriumamalgam in salzsaurer Lösung reduziert zu 1-Amino-butanol-(2). Das Hydrochlorid liefert beim Erwärmen in wäßr. Lösung mit KCNO 4-Äthyl-imidazolon-(2) $\begin{matrix} C_2H_5 \cdot C-NH \\ HC-NH \end{matrix}\!\!>\!CO$ (Syst. No. 3563), mit KCNS das analoge Schwefelderivat. Mit Phenylhydrazin entsteht Äthylglyoxal-bis-phenylhydrazon. — Hydrochlorid. Hygroskopische Blättchen. Erweicht bei ca. 100°, schmilzt bei ca. 152°. — $2C_4H_9ON + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. Schmilzt bei 169—170° unter Aufblähen.

3-Amino-butanon-(2), Methyl-[α-amino-äthyl]-keton $C_4H_9ON = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei allmählichem Eintragen (unter Umschütteln und Kühlen) von 9 g Diacetylmonoxim in die Lösung von 50 g Zinnchlorür in 70 ccm rauchender Salzsäure (KÜNNE, *B.* **28**, 2036). Soll auch bei der Einw. von alkoh. Ammoniak in der Kälte auf 3-Chlor-butanon entstehen (DÉMÈTRE-VLADESCO, *Bl.* [3] **6**, 818; vgl. GABRIEL, PINKUS, *B.* **26**, 2197). — Nicht in freier Form isoliert. — Reduziert FEHLINGsche Lösung schon in der Kälte (K.). Wird von Quecksilberchlorid in alkal. Lösung zu Tetramethylpyrazin (Syst. No. 3469) oxydiert (K.). Das Hydrochlorid liefert beim Erwärmen in wäßr. Lösung mit Kaliumcyanat 4.5-Dimethyl-imidazolon-(2) $\begin{matrix} CH_3 \cdot C-NH \\ CH_3 \cdot C-NH \end{matrix}\!\!>\!CO$ (Syst. No. 3563), mit Kaliumrhodanid das analoge Schwefelderivat (K.). Mit Phenylhydrazin entsteht Diacetyl-bis-phenylhydrazon (K.). — $C_4H_9ON + HCl$. Nadeln (aus absol. Alkohol + absol. Äther). F: 111° (Braunfärbung). Sehr zerfließlich. Leicht löslich in absol. Alkohol, unlöslich in Äther (K.). — $2C_4H_9ON + 2HCl + PtCl_4$. Rotbraune Tafeln (aus Alkohol). F: 191—192° (Zers.) (K.; vgl. D.-V.).

4-Amino-butanon-(2), Methyl-[β-amino-äthyl]-keton $C_4H_9ON = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von [β-Phthalimido-propionyl]-essigsäureäthylester $C_6H_4(CO)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 3216) mit 20%iger Salzsäure (GABRIEL, COLMAN, *B.* **42**, 1245). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — Chloroaurat. Gelbe Nadeln. Sintert von 145° an, schmilzt unter Zers. bei 152°. — $2C_4H_9ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Tafeln (aus warmem Wasser). Zersetzt sich gegen 205°, bei langsamem Erhitzen gegen 195°.

4. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_5H_{10}O$.

1. *Aminoderivat des Pentanons-(2)* $C_5H_{10}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$.

3-Amino-pentanon-(2), Methyl-[α-amino-propyl]-keton $C_5H_{11}ON = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 11,5 g Pentanon-(2)-oxim-(3) in eine Lösung von 45 g Zinnchlorür in 60 ccm Salzsäure (D: 1,19) (GABRIEL, PINKUS, *B.* **26**, 2208). — Reduziert FEHLINGsche Lösung (G., PI.) schon in der Kälte nach kurzem Stehen (G., POSNER, *B.* **27**, 1037). Bei der Behandlung mit Kalilauge, am besten in Gegenwart von Quecksilberchlorid, entsteht 2.5-Dimethyl-3.6-diäthyl-pyrazin (Syst. No. 3469) (G., Po.). Das Hydrochlorid liefert beim Erwärmen in wäßr. Lösung mit Kaliumcyanat 4-Methyl-5-äthyl-imidazolon-(2) $\begin{matrix}CH_3\cdot C-NH\\ \Vert \\ C_2H_5\cdot C-NH\end{matrix}\!\!>\!CO$ (Syst. No. 3564), mit Kaliumrhodanid das analoge Schwefelderivat (G., Po.). — $C_5H_{11}ON + HCl$. Nadeln. F: 150—151°. Leicht löslich in Wasser, absol. Alkohol; unlöslich in Äther (G., PI.). — $2C_5H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Krystalle (aus Wasser). F: 184° (Schwärzung). Leicht löslich in Wasser (G., PI.).

2. *Aminoderivate des Pentanons-(3)* $C_5H_{10}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$.

1-Diäthylamino-pentanon-(3), Äthyl-[β-diäthylamino-äthyl]-keton, β-Diäthylamino-diäthylketon $C_9H_{19}ON = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Äthyl-vinyl-keton oder aus Äthyl-[β-chlor-äthyl]-keton und Diäthylamin in äther. Lösung (BLAISE, MAIRE, *C. r.* **142**, 217; *Bl.* [4] **3**, 544). — Flüssigkeit von schwach basischem Geruch. Kp_{10}: 80°. Ziemlich löslich in Wasser. — Läßt sich durch Natriumamalgam in essigsaurer Lösung glatt zu Äthyl-[β-diäthylamino-äthyl]-carbinol reduzieren. Alkalien spalten in Äthylvinylketon und Diäthylamin. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

β-Diäthylamino-diäthylketon-semicarbazon $C_{10}H_{22}ON_4 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus β-Diäthylamino-diäthylketon und salzsaurem Semicarbazid (B., M., *Bl.* [4] **3**, 545). — Krystalle (aus Essigester). F: 100°.

1-Propylamino-pentanon-(3), Äthyl-[β-propylamino-äthyl]-keton, β-Propylamino-diäthylketon $C_8H_{17}ON = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 10 g Äthylvinylketon und 8 g Propylamin bei Gegenwart von 6,5 g Ameisensäure in äther. Lösung, neben $(CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ (?) (s. u.) (B., M., *Bl.* [4] **3**, 549). — Flüssigkeit von basischem Geruch. Kp_{12}: 85°. Löslich in Wasser. — Verändert sich selbst in zugeschmolzenen Röhren ziemlich rasch.

Propyl-bis-[γ-oxo-n-amyl]-amin (?) $C_{13}H_{25}O_2N = (CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ (?). *B.* Neben β-Propylamino-diäthylketon bei der Einw. von Propylamin auf Äthylvinylketon in äther. Lösung bei Gegenwart von Ameisensäure (B., M., *Bl.* [4] **3**, 549). — Dickliche Flüssigkeit. Kp_{12}: 156°.

2-Amino-pentanon-(3), Äthyl-[α-amino-äthyl]-keton, α-Amino-diäthylketon $C_5H_{11}ON = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(NH_2)\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von Pentanon-(3)-oxim-(2) mit Zinnchlorür und rauchender Salzsäure (JÄNECKE, *B.* **32**, 1095). — Reduziert FEHLINGsche Lösung. Bei der Einw. von festem Kaliumcarbonat auf die wäßr. Lösung des Hydrochlorids entsteht selbst bei möglichstem Luftabschluß sofort 2.5-Dimethyl-3.6-diäthyl-pyrazin (Syst. No. 3469). Natriumamalgam reduziert in salzsaurer Lösung zu Äthyl-[α-amino-äthyl]-carbinol. Das Hydrochlorid liefert beim Erwärmen in wäßr. Lösung mit Kaliumcyanat 4-Methyl-5-äthyl-imidazolon-(2) $\begin{matrix}CH_3\cdot C-NH\\ \Vert \\ C_2H_5\cdot C-NH\end{matrix}\!\!>\!CO$ (Syst. No. 3564), mit Kaliumrhodanid das analoge Schwefelderivat. — $C_5H_{11}ON + HCl$. Hygroskopische Nadeln. F: 128°. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — $2C_5H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. F: 154°.

3. *Aminoderivate des 2-Methyl-butanons-(3)* $C_5H_{10}O = CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$.

2-Amino-2-methyl-butanoxim-(3), Methyl-[α-amino-isopropyl]-ketoxim, Amylennitrolamin $C_5H_{12}ON_2 = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot NH_2$. *B.* Aus „Amylennitrosat" (Bd. I, S. 391) und alkoh. Ammoniak (WALLACH, *A.* **262**, 328). Man erwärmt 20 g Amylennitrosylchlorid (Bd. I, S. 140) mit 80—100 g starkem alkoh. Ammoniak (W.). — Sublimiert in Nadeln. F: 99—100°. Kp: 220°; Kp_{10}: 110°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwerer in Äther, unlöslich in Ligroin. Reagiert stark alkalisch. — Erzeugt in einer konz. wäßr. Kupfersulfatlösung eine dunkelrotviolette Färbung. — $C_5H_{12}ON_2 + HCl$. Krystallpulver. F: 186—187° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser. — $2C_5H_{12}ON_2 + AgNO_3$. Niederschlag.

Methyl-[α-diäthylamino-isopropyl]-ketoxim, Amylennitroldiäthylamin $C_9H_{20}ON_2$ = $CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus „Amylennitrosat" und Diäthylamin (WALLACH, *A.* **241**, 304). — Blätter (aus verd. Alkohol). F: 71—72°.

Methyl-[α-allylamino-isopropyl]-ketoxim, Amylennitrolallylamin $C_8H_{16}ON_2$ = $CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Beim Erwärmen gleicher Gewichtsmengen „Amylennitrosat", Allylamin und Alkohol (WALLACH, *A.* **241**, 305). — $C_8H_{16}ON_2 + HCl$. Krystallinisch.

4-Amino-2-methyl-butanon-(3), Aminomethyl-isopropyl-keton, [β-Oxo-isoamyl]-amin $C_5H_{11}ON = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von α.β'-Dioxo-β.β-dimethylpyrrolidin $HN<\begin{matrix}CH_2 \cdot CO \\ CO - C(CH_3)_2\end{matrix}$ (Syst. No. 3201) mit Salzsäure auf 120° (CONRAD, HOCK, *B.* **32**, 1201). — In freier Form nicht rein isoliert. — Reduziert rasch FEHLINGsche Lösung. Wird von Quecksilberchlorid in alkal. Lösung zu 2.5-Diisopropyl-pyrazin (Syst. No. 3469) oxydiert. Das Hydrochlorid liefert beim Erwärmen in wäßr. Lösung mit Kaliumcyanat 4-Isopropyl-imidazolon-(2) (Syst. No. 3564). Gibt mit Phenylhydrazin Isopropylglyoxal-bis-phenylhydrazon. — $C_5H_{11}ON + HCl$. Schuppen (aus wenig Alkohol). F: 165°.

N-Nitroso-bis-[β-oxo-isoamyl]-amin $C_{10}H_{18}O_3N_2 = ON \cdot N[CH_2 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit auf die wäßr. Lösung des nicht rein isolierten salzsauren Bis-[β-oxo-isoamyl]-amins, welches neben salzsaurem [β-Oxo-isoamyl]-amin (s. o.) entsteht, wenn man die bei der Darstellung des α.β'-Dioxo-β.β-dimethyl-pyrrolidins aus γ-Brom-α.α-dimethyl-acetessigester und Ammoniak abfallende Mutterlauge mit Salzsäure bis zum Aufhören der Kohlendioxyd-Entwicklung kocht (CONRAD, HOCK, *B.* **32**, 1205). — Nadeln (aus Wasser). F: 112°. Leicht löslich in Wasser und Äther, weniger in Alkohol.

5. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_6H_{12}O$.

1. *Aminoderivate des Hexanons-(2)* $C_6H_{12}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$.

3-Amino-hexanon-(2), Methyl-[α-amino-butyl]-keton $C_6H_{13}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion von 10 g Hexanon-(2)-oxim-(3) mit 40 g Zinnchlorür und 50 ccm rauchender Salzsäure (KÜNNE, *B.* **28**, 2041). — Reduziert FEHLINGsche Lösung nur beim Erwärmen. Wird von Quecksilberchlorid in alkal. Lösung zu 2.5-Dimethyl-3.6-dipropyl-pyrazin (Syst. No. 3469) oxydiert. Das Hydrochlorid liefert beim Erwärmen in wäßr. Lösung mit Kaliumcyanat 4-Methyl-5-propyl-imidazolon-(2) $\begin{matrix}CH_3 \cdot C - NH \\ \| \\ C_3H_7 \cdot C - NH\end{matrix}>CO$ (Syst. No. 3564), mit Kaliumrhodanid das analoge Schwefelderivat. — $C_6H_{13}ON + HCl$. Nadeln. F: 169—170°. Etwas zerfließlich. Unlöslich in Äther. — Natriumdoppelpikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — $2C_6H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 163° (Aufblähen).

6-Methylamino-hexanon-(2), Methyl-[δ-methylamino-butyl]-keton $C_7H_{15}ON = CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* N-Methyl-tetrahydropicolin $CH_3 \cdot N<\begin{matrix}CH_2 - CH_2 \\ C(CH_3):CH\end{matrix}>CH_2$ wird beim Lösen in Wasser zu Methyl-[δ-methylamino-butyl]-keton aufgespalten (LIPP, WIDNMANN, *B.* **38**, 2473). — Nicht als solches isoliert.

Methyl-[δ-methylamino-butyl]-ketoxim $C_7H_{16}ON_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$. *B.* Man erwärmt die wäßr. Lösung des N-Methyl-tetrahydropicolins mit salzsaurem Hydroxylamin auf dem Wasserbad (L., W., *B.* **38**, 2476). — Schwach hygroskopische Täfelchen (aus Äther). F: 80—81°. Leicht löslich in Wasser zu einer alkal. reagierenden Flüssigkeit, schwer in Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Äther. — Hydrochlorid. Krystalle.

Methyl-[δ-methylamino-butyl]-keton-semicarbazon $C_8H_{18}ON_4 = CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus N-Methyl-tetrahydropicolin und salzsaurem Semicarbazid auf dem Wasserbad (L., W., *B.* **38**, 2477). — Nadeln (aus absol. Alkohol). Schwer löslich in kaltem absol. Alkohol, leicht in Wasser zu einer alkal. reagierenden Flüssigkeit, aus der bei etwas erhöhter Temp. NH_3 entweicht. Wurde nicht ganz rein erhalten. — $C_8H_{18}ON_3 + HCl$. Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 162° (Gasentwicklung). Leicht löslich in Wasser, schwer in heißem absol. Alkohol, unlöslich in Äther.

6-Dimethylamino-hexanon-(2), Methyl-[δ-dimethylamino-butyl]-keton $C_8H_{17}ON = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Brom-hexanon-(2) und wäßr. Dimethylamin bei höchstens 30° (LIPP, *A.* **289**, 249). — Flüssig. Kp_{720}: 194—195° (korr.). D^0: 0,8785. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — $C_8H_{17}ON + HCl$. Krystallinisch. Zerfließlich. Leicht löslich in Alkohol. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

Methyl-[δ-dimethylamino-butyl]-ketoxim $C_8H_{18}ON_2 = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot [CH_2]_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-[δ-dimethylamino-butyl]-keton und salzsaurem Hydroxylamin in Wasser (LIPP, *A.* **289**, 252). — Öl. — $C_8H_{18}ON_2 + HCl$. Blättrige Masse. An feuchter Luft zerfließlich. F: *138—140°*.

2. ***Aminoderivate des 2-Methyl-pentanons-(4)*** $C_6H_{12}O = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$.

2-Amino-2-methyl-pentanon-(4), Methyl-[β-amino-isobutyl]-keton, Diacetonamin $C_6H_{13}ON = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von Ammoniak auf Aceton (HEINTZ, *A.* **174**, 136, 140, 154; SOKOLOW, LATSCHINOW, *B.* **7**, 1384). Bei der Einw. von Ammoniak auf Mesityloxyd (Bd. I, S. 736) (So., LA., *B.* **7**, 1387, 1777). — *Darst.* Man läßt mit NH_3 gesättigtes Aceton 3—4 Wochen stehen und gießt es unter Vermeidung von Erwärmung auf die zur Bildung von saurem oxalsaurem Diacetonamin nötige Menge pulverisierter Oxalsäure in einer dem Aceton gleichen Menge Alkohol; man destilliert (ohne zu filtrieren), bis das Thermometer auf 77° steht, filtriert kochend heiß vom ausgeschiedenen Ammoniumoxalat, kocht dieses mehrmals mit Alkohol aus und erhält aus den alkoh. Filtraten beim Abkühlen saures oxalsaures Diacetonamin (So., LA., *B.* **7**, 1384; HEI., *A.* **189**, 214). Das freie Diacetonamin kann aus den Salzen durch Zusatz von konz. Natronlauge und Schütteln mit Äther gewonnen werden (HEI., *A.* **174**, 155; vgl. *A.* **175**, 252).

Eigentümlich ammoniakalisch riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser; nicht in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar; die in der Kälte bereitete wäßr. Lösung trübt sich beim Erwärmen; mischbar mit Alkohol und Äther; zeigt stark alkal. Reaktion (HEINTZ, *A.* **174**, 155). — Diacetonamin zerfällt leicht in Mesityloxyd und NH_3 (SOKOLOW, LATSCHINOW, *B.* **7**, 1387, 1776); diese Zersetzung findet besonders statt bei der Destillation der freien Base (HEI., *A.* **174**, 156), ihrer wäßr. Lösung (So., LA.) oder ihrer Salze (HEI., *A.* **175**, 252). Sulfomonopersäure in Gegenwart von Natronlauge oxydiert Diacetonamin zu 2-Nitroso-2-methylpentanon-(4) (Bd. I, S. 692) (BAMBERGER, SELIGMANN, *B.* **36**, 695). Bei der Oxydation von schwefelsaurem Diacetonamin mit Chromsäuregemisch entstehen Polyoxymethylen, Ameisensäure, Essigsäure, α-Amino-isobuttersäure und hauptsächlich β-Amino-isovaleriansäure (HEI., *A.* **198**, 45). Diacetonamin wird von Natriumamalgam in alkal. (HEI., *A.* **183**, 291; KAHAN, *B.* **30**, 1318) oder saurer (KOHN, *M.* **25**, 141) Lösung zu Diacetonalkamin (S. 296) reduziert. Die Salze des Diacetonamins liefern beim Behandeln mit Kaliumnitrit Mesityloxyd und Diacetonalkohol (Bd. I, S. 836) (HEI., *A.* **178**, 344; vgl. So., LA., *B.* **7**, 1387). Diacetonamin läßt sich oximieren (HARRIES, ADAMIANTZ, *B.* **34**, 301; KOHN, *B.* **34**, 792; *M.* **23**, 10). Wird durch festes Kali allmählich in die Anhydroverbindung $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot NH_2$ (?) (S. 324) übergeführt (ANTRICK, *A.* **227**, 381). Diacetonamin gibt mit Acetaldehyd bezw. Paraldehyd Vinyldiacetonamin $\begin{array}{c}H_2C-CO-CH_2\\ CH_3\cdot CH\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\end{array}$ (Syst. No. 3179) (HEI., *A.* **191**, 123; E. FISCHER, *B.* **17**, 1793); reagiert analog mit anderen aliphatischen und aromatischen Aldehyden (HEI., *A.* **193**, 63; E. F., *B.* **16**, 2237; **17**, 1796; AN., *A.* **227**, 365). Bei längerem Kochen von Diacetonamin mit Aceton wird Triacetonamin $\begin{array}{c}H_2C\cdot CO\cdot CH_2\\ (CH_3)_2C\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\end{array}$ gebildet (Syst. No. 3179) (HEI., *A.* **178**, 315). Salzsaures Diacetonamin addiert Cyanwasserstoff unter Bildung des salzsauren Cyanhydrins $CH_3\cdot C(OH)(CN)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot NH_2$ (Syst. No. 376) (HEI., *A.* **189**, 232; vgl. WEIL, *A.* **232**, 208). Beim Erhitzen eines Diacetonaminsalzes mit Kaliumcyanat entsteht Anhydrodiacetonharnstoff $\begin{array}{c}HN\cdot C(CH_3):CH\\ OC\cdot NH - C(CH_3)_2\end{array}$ (Syst. No. 3564); analog verläuft die Reaktion mit KCNS (W. TRAUBE, *B.* **27**, 278; W. TR., LORENZ, *B.* **32**, 3160). Beim Mischen von Diacetonamin mit Phenylsenföl wird zunächst Diacetonphenylthioharnstoff $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1636) gebildet, der dann bei Behandlung mit heißen Mineralsäuren in Anhydrodiacetonphenylthioharnstoff übergeht; analog reagiert Allylsenföl (W. TR.; W. TR., LO.). Die Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Diacetonamin führt zu 4-Amino-2.4-dimethyl-pentanol-(2) (KOHN, *M.* **28**, 1049).

$C_6H_{13}ON + HCl$. Prismen (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser (SOKOLOW, LATSCHINOW, *B.* **7**, 1386) und Alkohol (HEINTZ, *A.* **174**, 165; So., LA.). — $2C_6H_{13}ON + H_2SO_4$. Krystalle (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Alkohol, noch leichter in Wasser (So., LA., *B.* **7**, 1386; HEI., *A.* **174**, 155, 165). — Neutrales Oxalat $2C_6H_{13}ON + C_2H_2O_4$. Tafeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol (aber weniger als das saure Oxalat), fast unlöslich in kaltem Alkohol (So., LA., *B.* **7**, 1385; HEI., *A.* **178**, 306). — Saures Oxalat $C_6H_{13}ON + C_2H_2O_4 + H_2O$. Prismen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in siedendem Alkohol, schwer in kaltem Wasser und kaltem Alkohol (So., LA., *B.* **7**, 1385; HEI., *A.* **178**, 306). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — $2C_6H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$. *B.* Entsteht, wenn man das Salz $2C_6H_{13}ON + 2HCl +$

$PtCl_4$ unter Zusatz einiger Tropfen rauchender Salzsäure in absol. Alkohol kochend auflöst und die Lösung der Einw. des direkten Sonnenlichts aussetzt (HEI., A. **174**, 163). Rote Nadeln (aus Alkohol). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in heißem, sehr leicht in Wasser. — $2C_6H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Gelbe Krystalle (aus heißem Alkohol). Wird bei 100° wasserfrei (HEI., A. **174**, 162). — $2C_6H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangefarbene monokline (HAHN, A. **174**, 160) Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, ziemlich in siedendem Alkohol, unlöslich in Äther (So., LA., B. **7**, 1386; HEI., A. **174**, 159). Wird in salzsaurer alkoh. Lösung an der Sonne zum Platinchlorürsalz reduziert (HEI.). — $2C_6H_{13}ON + 2HSCN + Pt(SCN)_4$. Gelber krystallinischer Niederschlag. F: 170° bis 180° (Zers.) (GUARESCHI, C. **1891 II**, 621).

Methyl-[β-amino-isobutyl]-ketoxim, Diacetonamin-oxim $C_6H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH_2$. *Darst.* durch Oximieren von Diacetonamin: HARRIES, ADAMIANTZ, B. **34**, 301; KOHN, B. **34**, 792; M. **23**, 10. — Nadeln (aus Ligroin). Sintert bei 50°; F: 58° (K.), 55—56° (HA., AD.). Kp_{12}: 120—122°; Kp_{17}: 133—135° (K.); Kp_{14}: 129—130° (HA., AD.). Ziemlich löslich in Wasser (K.). — Reduziert FEHLINGsche Lösung in der Siedehitze nur schwach; gibt beim Erwärmen mit Silbernitratlösung einen Silberspiegel (K.). Wird von Natrium und Alkohol (HA., AD.; K., M. **23**, 14) oder Natriumamalgam in essigsaurer Lösung (K., M. **23**, 15) zu 2.4-Diamino-2-methyl-pentan reduziert. Die wäßr. Lösung gibt mit Kupfersulfat eine tiefblaue Lösung (K.). Durch wenig Quecksilberchlorid entsteht in der wäßr. Lösung ein käsiger, beim Umschütteln verschwindender Niederschlag; fügt man die wäßr. Lösung des Diacetonaminoxims aber zu überschüssiger Quecksilberchlorid-Lösung, so bildet sich ein erst durch Erwärmen auflösbarer Niederschlag (K.). — $2C_6H_{14}ON_2 + H_2SO_4$. Farbloser Niederschlag. Zersetzt sich bei 210—220° (K., M. **23**, 13). — Oxalat $2C_6H_{14}ON_2 + C_2H_2O_4$. Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 214° (K., M. **23**, 13). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

Methyl-[β-methylamino-isobutyl]-keton, N-Methyl-diacetonamin $C_7H_{15}ON = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Bei 2-monatigem Stehen von mit Methylamin gesättigtem Aceton (GÖTSCHMANN, A. **197**, 38). Durch Schütteln von Mesityloxyd mit wäßr. 33%iger Methylaminlösung (fast quantitativ) (HOCHSTETTER, KOHN, M. **24**, 775). — Das freie Aminoketon ist sehr unbeständig und zerfällt leicht, besonders beim Erhitzen (Ho., K.), in Mesityloxyd und Methylamin (Gö.). — Hydrochlorid. Hygroskopische Nadeln. Leicht löslich in Alkohol (Gö., A. **197**, 43). — Neutrales Oxalat $2C_7H_{15}ON + C_2H_2O_4$. Zerfließliche Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in verd. Alkohol, äußerst schwer in absol. Alkohol (Gö., A. **197**, 45). — Saures Oxalat $C_7H_{15}ON + C_2H_2O_4$. Prismen (aus Alkohol). Etwas löslich in absol. Alkohol (Gö., A. **197**, 45). — $C_7H_{15}ON + HCl + AuCl_3$. Prismen (aus Wasser). Schmilzt in kochendem Wasser. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser, in Alkohol und Äther (Gö., A. **197**, 43). — $2C_7H_{15}ON + 2HCl + PtCl_2$. Tiefrote Krystalle (Gö., A. **197**, 39, 42). — $2C_7H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$. Hellrote Prismen. 100 Tle. Wasser von 20° lösen 5,5 Tle.; kaum löslich in starkem Alkohol (Gö., A. **197**, 38, 42; vgl. Ho., K., M. **24**, 776).

Methyl-[β-methylamino-isobutyl]-ketoxim, N-Methyl-diacetonamin-oxim $C_7H_{16}ON_2 = CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Durch Oximierung von N-Methyl-diacetonamin (HOCHSTETTER, KOHN, M. **24**, 777). — Krystalle (aus Ligroin). F: 57—59°. Kp_{10}: 131°. — Oxalat $2C_7H_{16}ON_2 + C_2H_2O_4$. Weißes Krystallmehl (aus heißem Alkohol).

Methyl-[β-dimethylamino-isobutyl]-keton, N.N-Dimethyl-diacetonamin $C_8H_{17}ON = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Bei mehrwöchigem Stehen von mit Dimethylamin gesättigtem Aceton oder bei 48-stdg. Erhitzen desselben im geschlossenen Rohr auf 100° bis 105° (GÖTSCHMANN, A. **197**, 28, 29). Durch Schütteln von Mesityloxyd mit wäßr. 33%iger Dimethylaminlösung (HOCHSTETTER, KOHN, M. **24**, 779). — Das freie Aminoketon zerfällt leicht, besonders beim Erhitzen (Ho., K.), in Mesityloxyd und Dimethylamin (Gö.). Dieselbe Zers. erleidet das Hydrochlorid beim Erhitzen seiner Lösungen im Wasserbad (Gö.). — Hydrochlorid. Äußerst zerfließliche Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in absol. Alkohol (Gö., A. **197**, 33). — Saures Oxalat $C_8H_{17}ON + C_2H_2O_4$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol (Gö., A. **197**, 37). — $C_8H_{17}ON + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser; 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 0,68 Tle.; fast unlöslich in Alkohol, unlöslich in Äther (Gö., A. **197**, 32). — $2C_8H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$. Hellrote Täfelchen (aus Wasser). Löslich in 19 Tln. kalten Wassers, unlöslich in starkem Alkohol und in Äther (Gö., A. **197**, 35). — $C_8H_{17}ON + (CH_3)_2NH + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Prismen. 100 Tle. Wasser von 20° lösen 4,2 Tle.; unlöslich in absol. Alkohol und in Äther (Gö., A. **197**, 31).

Methyl-[β-dimethylamino-isobutyl]-ketoxim, N.N-Dimethyl-diacetonamin-oxim $C_8H_{18}ON_2 = CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Oximierung von N.N-Di-

methyl-diacetonamin (HOCHSTETTER, KOHN, *M.* **24**, 780). — Nadeln (aus Ligroin). Erweicht bei 38—40°, schmilzt bei 46—47°. Kp_{17}: 136—138°. — Oxalat $2C_8H_{18}ON_2 + C_2H_2O_4$. Hygroskopisches Krystallpulver (aus Alkohol + Äther).

Methyl-[β-äthylamino-isobutyl]-keton, N-Äthyl-diacetonamin $C_8H_{17}ON = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Bei 6-wöchigem Stehen von mit Äthylamin gesättigtem Aceton oder bei 6-stdg. Erhitzen desselben im geschlossenen Rohr auf 80° (EPPINGER, *A.* **204**, 51). Durch Schütteln von Mesityloxyd mit 33%iger Äthylaminlösung (KOHN, *M.* **25**, 841). — Das freie Aminoketon ist höchst unbeständig und zerfällt sehr leicht in Mesityloxyd und Äthylamin (E.). Analog zersetzt sich das Hydrochlorid bei 100—105° (E.).

Salze: EPPINGER. — $C_8H_{17}ON + HCl$. Sehr hygroskopische Nadeln. Leicht löslich in absol. Alkohol, nicht in Äther. — $2C_8H_{17}ON + H_2SO_4$. Nadeln. Wenig löslich in Wasser. — Neutrales Oxalat $2C_8H_{17}ON + C_2H_2O_4$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. — Saures Oxalat $C_8H_{17}ON + C_2H_2O_4$. Krystallinisch. Ziemlich leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — $C_8H_{17}ON + HCl + AuCl_3$. Citronengelbe Tafeln. 100 Tle. Wasser von 22° lösen 2,48 Tle. Salz; leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther. — $2C_8H_{17}ON + 2HCl + PtCl_2$. Schwarzbraune Prismen, die im durchfallenden Lichte kirschrot sind. 100 Tle. Wasser von 21° lösen 6,62 Tle; unlöslich in Alkohol und Äther. — $2C_8H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$. Hellrote, längliche, sechsseitige Tafeln. 100 Tle. Wasser von 16° lösen 1,14 Tle.; unlöslich in kochendem Alkohol und Äther, löslich in salzsäurehaltigem Alkohol. Wird in salzsauer-alkoh. Lösung am Sonnenlichte zum Platinchlorürsalz reduziert.

Methyl-[β-guanidino-isobutyl]-keton, Diacetonamin-N-carbonsäureamidin, Diacetonguanidin $C_7H_{15}ON_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$. *B.* Man versetzt eine absol.-alkoh. Lösung von rhodanwasserstoffsaurem Guanidin mit äquivalenten Mengen Natriumäthylat und Mesityloxyd, verdampft die Lösung und erhitzt den Rückstand 3 Stdn. auf 120° (W. TRAUBE, SCHWARZ, *B.* **32**, 3168). — Nädelchen (aus wenig Wasser). F: 163°.

Acetylderivat $C_9H_{17}O_2N_3 = C_7H_{14}ON_3(CO \cdot CH_3)$. *B.* Durch 2-stdg. Kochen von Diacetonguanidin mit Essigsäureanhydrid (W. TRAUBE, SCHWARZ, *B.* **32**, 3169). — Büschelförmige Nadeln (aus Wasser). F: 157°.

Methyl-[β-allylthioureido-isobutyl]-keton, Diacetonamin-N-thiocarbonsäure-allylamid, Diacetonallylthioharnstoff $C_{10}H_{18}ON_2S = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Diacetonamin und Allylsenföl (W. TRAUBE, LORENZ, *B.* **32**, 3159). — Krystalle (aus Alkohol). F: 138°. Schwer löslich in Wasser, kaltem Alkohol, Äther. — Geht beim Erhitzen für sich oder in angesäuertem Wasser in Anhydrodiacetonallylthioharnstoff $\begin{array}{l} C_3H_5 \cdot N \cdot C(CH_3):CH \\ \quad SC \cdot NH —— C(CH_3)_2 \end{array}$ (Syst. No. 3564) über.

Diacetonamin-N-thiocarbonsäurehydrazid, Diacetonthiosemicarbazid $C_7H_{15}ON_3S = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Beim Übergießen von Diacetonsenföl (s. u.) mit wäßr. Hydrazinlösung (GABRIEL, POSNER, *B.* **27**, 1044). — Krystalle. F: 148° bis 151°. Löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, Benzol. — Beim Kochen mit schwefelsäurehaltigem Wasser entsteht Anhydrodiacetonthiosemicarbazid (s. u.).

Anhydrodiacetonthiosemicarbazid $C_7H_{13}N_3S$. *B.* Beim Kochen einer mit 5 Tropfen Schwefelsäure (von 25%) versetzten Lösung von 2 g Diacetonthiosemicarbazid in 50 ccm Wasser (G., P., *B.* **27**, 1045). — Krystallpulver. F: 211—214°. Unlöslich in Alkohol, sehr wenig löslich in siedendem Eisessig, leichter in Xylol.

Diacetonamin-N-dithiocarbonsäure, Diacetondithiocarbamidsäure $C_7H_{13}ONS_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CS \cdot SH$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Diacetonamin in Benzol mit CS_2 (G., P., *B.* **27**, 1044). — Krystallmasse. F: 119—120° (Zers.).

N-Thiocarbonyl-diacetonamin, Diacetonsenföl $C_7H_{11}ONS = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N:CS$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 10 g Diacetondithiocarbamidsäure in 150 ccm siedendem Wasser mit 9 g $HgCl_2$ und destilliert im Dampfstrom (G., P., *B.* **27**, 1044). — Öl. Destilliert nicht unzersetzt.

Anhydroverbindung aus Diacetonamin $C_{12}H_{24}ON_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH_2$ (?). *B.* Bei mehrtägigem Stehen von Diacetonamin mit festem Kali (ANTRICK, *A.* **227**, 381). — Prismen (aus Äther). F: 83°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Benzol, schwerer in Ligroin und Äther. Die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch. — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Bildung von Diacetonamin, Mesityloxyd und Ammoniak. — $2C_{12}H_{24}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100°). Prismen.

6. Aminoderivat des Heptanons-(2) $C_7H_{14}O = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot CH_3$.

7-Amino-heptanon-(2), Methyl-[ε-amino-n-amyl]-keton $C_7H_{15}ON = H_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Methyl-[ε-phthalimido-n-amyl]-keton mit Eisessig

und rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf ca. 168° (GABRIEL, *B.* **42**, 1255). Man führt ε-Benzoylamino-capronsäure durch PCl_5 in ihr Chlorid über, setzt dieses mit Natriummalonester in Benzol um, kocht das Reaktionsprodukt im offenen Kolben mit starker Salzsäure bis zur Beendigung der Kohlendioxyd-Entwicklung und erhitzt dann mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 170° (GABRIEL, *B.* **42**, 1256). — Öl. — Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol wird 2-Methyl-hexamethylenimin $HN\left\langle\begin{matrix}CH_2-CH_2-CH_2\\ CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\right.$ (Syst. No. 3041) gebildet (G., *B.* **42**, 1262). Durch Behandlung des freien Aminoketons mit festem Kali, sowie beim Erhitzen des Pikrats auf 100° entsteht Dehydro-2-methyl-hexamethylenimin $HN\left\langle\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\\ C(CH_3):CH\cdot CH_2\end{matrix}\right.$ (Syst. No. 3047) (G., *B.* **42**, 1256, 1258). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — $2\,C_7H_{15}ON + 2\,HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Blättchen (aus 80%igem Alkohol); sechsseitige Blättchen oder Nadeln (aus Wasser). Schmilzt, bei 100° getrocknet, bei 180—181° (Zers.) (G., *B.* **42**, 1255).

7. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_8H_{16}O$.

1. ***Aminoderivate des Octanons-(2)*** $C_8H_{16}O = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CO\cdot CH_3$.

3-Amino-octanon-(2), Methyl-[α-amino-n-hexyl]-keton $C_8H_{17}ON = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion von Octanon-(2)-oxim-(3) mit Zinnchlorür und Salzsäure (BEHR-BREGOWSKI, *B.* **30**, 1515). — Reduziert FEHLINGsche Lösung in der Wärme. — $C_8H_{17}ON + HCl$. Nädelchen (aus Alkohol). F: 110—112°. — Pikrat s. Syst. No. 523.

8-Amino-octanon-(2), Methyl-[ζ-amino-n-hexyl]-keton $C_8H_{17}ON = H_2N\cdot CH_2\cdot[CH_2]_5\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man setzt [ε-Jod-n-amyl]-phthalimid mit Kalium-Acetessigester in siedendem Alkohol um und kocht den rohen [ε-Phthalimido-n-amyl]-acetessigester mit einer Mischung gleicher Volumina konz. Schwefelsäure und Wasser (GABRIEL, *B.* **42**, 4055). — Stark aminartig riechendes Öl. — Hydrochlorid. Hygroskopische Krystallmasse. — $C_8H_{17}ON + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln. F: 80°; schäumt bei etwa 108° auf. — $2\,C_8H_{17}ON + 2\,HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus 80%igem Alkohol). F: ca. 167° resp. 171° (unter Schäumen). Sehr leicht löslich in Wasser.

2. ***Aminoderivat des 2-Methyl-heptanons-(6)*** $C_8H_{16}O = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$.

5-Amino-2-methyl-heptanon-(6), Methyl-[α-amino-isohexyl]-keton $C_8H_{17}ON = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion von 2-Methyl-heptanon-(6)-oxim-(5) mit Zinnchlorür und Salzsäure (BEHR-BREGOWSKI, *B.* **30**, 1519). — Reduziert FEHLINGsche Lösung beim Erwärmen. — $C_8H_{17}ON + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 123—125°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

8. Aminoderivat des 2.6-Dimethyl-heptanons-(4) $C_9H_{18}O = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$.

2.6-Diamino-2.6-dimethyl-heptanon-(4), Bis-[β-amino-isobutyl]-keton, Triacetondiamin $C_9H_{20}ON_2 = H_2N\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot NH_2$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten in sehr kleiner Menge bei der Einw. von Ammoniak auf Aceton (HEINTZ, *A.* **203**, 349), in etwas größerer Menge, wenn ein Gemisch von 1 Tl. Aceton, 2 Tln. konz. wäßr. Ammoniak und 1 Tl. Schwefelkohlenstoff 4 Wochen stehen bleibt (HEI., *A.* **201**, 106; **203**, 336). Beim Behandeln von Phoron (Bd. I, S. 751—753) mit NH_3, unter Vermeidung jeder Erwärmung (Chem. Fabr. Schering, D. R. P. 98705; *C.* **1898** II, 951). Bei der Reduktion von Triacetondihydroxylaminanhydrid $\begin{matrix}(CH_3)_2C\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\\ HN\text{———}O\text{———}NH\end{matrix}$ (Syst. No. 4543) mit Zinkstaub und Salzsäure (HARRIES, LEHMANN, *B.* **30**, 2733). — Stark alkalisch reagierendes Öl. Kp_{12}: ca. 95° (HA., L.). Löslich in Wasser; in Äther nicht ganz leicht löslich (HEI., *A.* **203**, 339). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam Triacetonalkadiamin (S. 301) (Chem. Fabr. Sch., D. R. P. 96657, 98705; *C.* **1898** II, 157, 951). Durch Erwärmen des freien Aminoketons (HA., L.) oder seines Hydrochlorids (HEI., *A.* **203**, 348; HA., L.) mit Wasser entsteht unter Ammoniakabspaltung Triacetonamin $\begin{matrix}H_2C\cdot CO\cdot CH_2\\ (CH_3)_2C\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\end{matrix}$ (Syst. No. 3179).

$C_9H_{20}ON_2 + 2\,HCl$. Prismen (aus Wasser) (HEINTZ, *A.* **203**, 344); Krystalle (aus absol. Alkohol + Äther) (HEI.; HARRIES, LEHMANN, *B.* **30**, 2734). Wenig löslich in absol. Alkohol (HEI.). — Neutrales Oxalat $C_9H_{20}ON_2 + C_2H_2O_4$. Flache Nadeln (aus wenig Wasser oder

Wasser + Alkohol). In Wasser viel leichter löslich als das saure Oxalat; fast unlöslich selbst in kochendem Alkohol (HEI., *A.* **203**, 339, 343). — Saures Oxalat $C_9H_{20}ON_2 + 2C_2H_2O_4$. Nädelchen (aus absol. Alkohol + wenig Wasser). F: 189° (Zers.). Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol, unlöslich in Äther und Petroläther (HA., L., *B.* **30**, 2734). — $C_9H_{20}ON_2 + 2C_2H_2O_4 + H_2O$. Prismen (aus Wasser) (HEI., *A.* **203**, 338, 339, 341). Monoklin prismatisch (LÜDECKE, *A.* **203**, 341; *J.* **1886**, 714; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 516). Reichlich löslich in heißem Wasser, viel weniger in kaltem, unlöslich in kochendem Alkohol und Äther (HEI.). Zersetzt sich beim Schmelzen (HEI.). — $C_9H_{20}ON_2 + 2\,HCl + ZnCl_2 + 3\,H_2O$ (vgl. REUTER, *C.* **1899** II, 179). Tafeln (aus Wasser) (HA., L., *B.* **30**, 2734). Monoklin prismatisch (R.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 515). Wird bei 110° wasserfrei und zersetzt sich dann bei 208° (HA., L.). Unlöslich in Alkohol und Äther (HA., L.). — $C_9H_{20}ON_2 + 2\,HCl + PtCl_4 + 3\,H_2O$. Orangegelbe Krystalle (aus Wasser). Wird bei 105° wasserfrei. Reichlich löslich in heißem, wenig in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol (HEI., *A.* **201**, 108; vgl. *A.* **203**, 340).

9. Aminoderivat des 4-Methyl-nonanons-(6) oder des 4-Methyl-3-äthyl-heptanons-(2) $C_{10}H_{20}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ oder $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$.

4-Amino-4-methyl-nonanon-(6) oder **4-Amino-4-methyl-3-äthyl-heptanon-(2)** $C_{10}H_{21}ON = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ oder $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(NH_2)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Methylpropylketon und alkoh. Ammoniak (W. TRAUBE, *B.* **42**, 3302). — Öl. Kp_{16}: 145° (geringe Zers.). — Spaltet beim Erhitzen NH_3 ab unter Bildung eines Homologen des Mesityloxyds $C_{10}H_{18}O$ (Bd. I, S. 747—748). Wird durch Natriumamalgam zu dem entsprechenden Alkamin $C_{10}H_{23}ON$ (S. 301) reduziert.

b) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O$.

1. Aminoderivate des Penten-(2)-ons-(4) $C_5H_8O = CH_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CH_3$.

2-Amino-penten-(2)-on-(4) $C_5H_9ON = CH_3\cdot CO\cdot CH:C(NH_2)\cdot CH_3$ ist desmotrop mit Acetylacetonimid $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot CH_3$, Bd. I, S. 785.

2-Diäthylamino-penten-(2)-on-(4) $C_9H_{17}ON = CH_3\cdot CO\cdot CH:C[N(C_2H_5)_2]\cdot CH_3$. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von Acetylaceton mit Diäthylamin im geschlossenen Rohr auf 100° (A. COMBES, C. COMBES, *Bl.* [3] 7, 782). — Flüssig. Siedet bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt; Kp_{24}: 155—156°.

2. Aminoderivat des 3-Methyl-penten-(2)-ons-(4) $C_6H_{10}O = CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3):CH\cdot CH_3$.

2-Amino-3-methyl-penten-(2)-on-(4) $C_6H_{11}ON = CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3):C(NH_2)\cdot CH_3$ ist desmotrop mit dem Monoimid des 3-Methyl-pentandions-(2.4) $CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot C(:NH)\cdot CH_3$, Bd. I, S. 792.

c) Aminoderivat einer Monooxo-Verbindung $C_nH_{2n-4}O$.

Aminoderivat des Pentadien-(1.3)-als-(5) $C_5H_6O = CH_2:CH\cdot CH:CH\cdot CHO$.

Chlormethylat des Methylimids des 1-Dimethylamino-pentadien-(1.3)-als-(5) $C_9H_{17}N_2Cl = (CH_3)_2N\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CH:N(CH_3)_2Cl$. *B.* Aus N-[2.4-Dinitro-phenyl]-pyridiniumchlorid (Syst. No. 3051) mit überschüssigem Dimethylamin in wäßr. Alkohol, neben 2.4-Dinitro-anilin (ZINCKE, WÜRKER, *A.* **341**, 377). — Die Lösung zersetzt sich beim Abdunsten. — Doppelsalz mit Quecksilberchlorid. Gelbe Nadeln (aus Wasser). — Chloroplatinat $2C_9H_{17}N_2\cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Täfelchen. F: 153—154° (Zers.).

2. Aminoderivate einer Dioxo-Verbindung.

Aminoderivate des 3-Methylen-pentandions-(2.4) $C_6H_8O_2 = CH_3\cdot CO\cdot C(:CH_2)\cdot CO\cdot CH_3$.

3-Aminomethylen-pentandion-(2.4), Aminomethylen-acetylaceton $C_6H_9O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot C(:CH \cdot NH_2) \cdot CO \cdot CH_3$ ist desmotrop mit Iminomethyl-acetylaceton $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH:NH) \cdot CO \cdot CH_3$, Bd. I, S. 808.

Acetaminomethylen-acetylaceton $C_8H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot C(:CH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ s. Bd. II, S. 180.

Ureidomethylen-acetylaceton $C_7H_{10}O_3N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot C(:CH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO \cdot CH_3$ s. Bd. III, S. 60.

F. Oxy-oxo-amine.

1. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 2 Sauerstoffatomen.

a) Aminoderivate einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n}O_2$.

Aminoderivate des Propanol-(2)-als $C_3H_6O_2 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CHO$.

3-Amino-propanol-(2)-al, α-Oxy-β-amino-propionaldehyd, β-Amino-milchsäurealdehyd, Isoserinaldehyd $C_3H_7O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CHO$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht durch Verseifung von β-Amino-milchsäurealdehyd-dimethylacetal (s. u.) mit rauchender Salzsäure (WOHL, SCHWEITZER, *B.* **40**, 98). — In freier Form nicht unverändert isoliert. Beim Behandeln des Hydrochlorids in Alkohol + wenig Chloroform mit Diäthylamin entsteht das Anhydroprodukt $C_6H_{12}O_3N_2$ (in polymerisierter Form) (s. u.). Reduziert stark ammoniakalische Silberlösung und FEHLINGsche Lösung. Das Hydrochlorid wird durch Brom zu Isoserin oxydiert. Die Einw. von salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat auf das Hydrochlorid führt zu einem bei 209—210° schmelzenden Produkt. — $C_3H_7O_2N + HCl$. Nadeln. Beginnt bei 137°, sich zu bräunen; ist bei 147° zu einer schwarzen lockeren Masse zersetzt. Leicht löslich in Wasser, sonst unlöslich. — $2C_3H_7O_2N + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Tafeln. Bräunt sich bei 155°, ist bei 185° zersetzt. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Anhydroprodukt aus β-Amino-milchsäurealdehyd $C_6H_{12}O_3N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH:N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CHO$ (?) bezw. polymerisiertes Anhydroprodukt. *B.* Durch Einw. von Diäthylamin auf salzsauren β-Amino-milchsäurealdehyd in Alkohol + wenig Chloroform (WOHL, SCHWEITZER). — Zeigt sich in frisch bereiteter wäßr. Lösung bei der kryoskopischen Untersuchung trimolekular, nach dreitägigem Stehen bimolekular, nach fünftägigem monomolekular; weitere Veränderung tritt nicht ein. — Weißes geschmackloses Pulver. Bräunt sich bei 125°; zersetzt sich bei höherer Temp. Sehr leicht löslich in Wasser, sonst meist unlöslich. Die wäßr. Lösung reagiert alkalisch. — Reduziert in der trimolekularen Form ammoniakalische Silberlösung, aber nur sehr schwach FEHLINGsche Lösung; die weniger polymerisierten Formen zeigen etwas stärkeres Reduktionsvermögen gegenüber FEHLINGscher Lösung. Verd. Salzsäure regeneriert aus allen Formen schon bei gewöhnlicher Temp. salzsauren β-Amino-milchsäurealdehyd. Kochen mit Alkali bewirkt völlige Zers. unter Ammoniakabspaltung.

Dimethylacetal des β-Amino-milchsäurealdehyds $C_5H_{13}O_3N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch 48-stdg. Erhitzen von α-Chlor-β-oxy-propionaldehyd-dimethylacetal $HO \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH(O \cdot CH_3)_2$ mit methylalkoholischem Ammoniak in Gegenwart von Natriumjodid auf 120° unter Druck (W., SCH., *B.* **40**, 96). — Flache Nadeln (aus wenig Essigester). F: 55—58°. Kp_{11}: 110—111°. Ziemlich flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Aceton, schwer in Äther und Petroläther.

Diäthylacetal $C_7H_{17}O_3N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Analog dem Dimethylacetal (W., SCH., *B.* **40**, 97). — Kp_{14}: 120—121°. Leicht löslich in Äther.

Semicarbazon $C_4H_{10}O_2N_4 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus salzsaurem β-Amino-milchsäurealdehyd und salzsaurem Semicarbazid in Wasser (W., SCH., *B.* **40**, 99). — $C_4H_{10}O_2N_4 + HCl + 2CH_3 \cdot OH$. Hygroskopische Krystalle (mit Hilfe von Methylalkohol gewonnen). Erweicht bei 72°. F: 74—75° (Schäumen). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

b) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O_2$.

1. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_5H_8O_2$.

1. ***Aminoderivate des Penten-(2)-ol-(1)-ons-(4)*** $C_5H_8O_2 = HO \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_3$.

Alkyläther des 2-Amino-penten-(2)-ol-(1)-ons-(4) $Alk \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(NH_2):CH \cdot CO \cdot CH_3$ sind desmotrop mit ω-Alkoxy-acetylaceton-monoimiden $Alk \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, Bd. I, S. 851, 852.

2. ***Aminoderivat des Penten-(2)-ol-(3)-ons-(4)*** $C_5H_8O_2 = CH_3 \cdot CH:C(OH) \cdot CO \cdot CH_3$.

Verbindung $C_{10}H_{16}O_2N_2S_2 = CH_3 \cdot C(NH_2):C(CO \cdot CH_3) \cdot S \cdot S \cdot C(CO \cdot CH_3):C(NH_2) \cdot CH_3$ ist desmotrop mit Dithio-bis-[acetylacetonmonoimid] $CH_3 \cdot C(:NH) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot S \cdot S \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot C(:NH) \cdot CH_3$, Bd. I, S. 852.

2. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_6H_{10}O_2$.

1. ***Aminoderivat des Hexen-(2)-ol-(1)-ons-(4)*** $C_6H_{10}O_2 = HO \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

Äthyläther des 2-Amino-hexen-(2)-ol-(1)-ons-(4) $C_8H_{15}O_2N = C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(NH_2): CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ ist desmotrop mit α-Äthoxy-δ-oxo-β-imino-hexan $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$, Bd. I, S. 853.

2. ***Aminoderivat des 3-Methyl-penten-(2)-ol-(1)-ons-(4)*** $C_6H_{10}O_2 = HO \cdot CH_2 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$.

Äthyläther des 2-Amino-3-methyl-penten-(2)-ol-(1)-ons-(4) $C_8H_{15}O_2N = C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(NH_2):C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ ist desmotrop mit α-Äthoxy-δ-oxo-β-imino-γ-methyl-pentan $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$, Bd. I, S. 853.

2. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 5 Sauerstoffatomen.

Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n}O_5$.

Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_6H_{12}O_5$.

1. ***Aminoderivate des Hexantetrol-(3.4.5.6)-als-(1), das konfigurativ der d-Glykose entspricht*** $C_6H_{12}O_5 = HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CHO$.

2-Amino-hexantetrol-(3.4.5.6)-al-(1), d-Glykosamin (Glucosamin), Chitosamin

$$C_6H_{13}O_5N = HO \cdot CH_2 \cdot \overset{H}{\underset{OH}{C}} - \overset{H}{\underset{OH}{C}} - \overset{OH}{\underset{H}{C}} - CH(NH_2) \cdot CHO.$$

Zur Konstitution und Konfiguration vgl.: TIEMANN, *B.* **19**, 50; E. FISCHER, TI., *B.* **27**, 139; E. F., LEUCHS, *B.* **35**, 3789; **36**, 25; NEUBERG, WOLFF, NEIMANN, *B.* **35**, 4009.

Bildung durch Spaltung von Naturprodukten. Glykosamin entsteht bei der Spaltung von Chitin (tierischen und pflanzlichen Ursprungs) (Syst. No. 4870) mit heißer konz. Salzsäure (LEDDERHOSE, *B.* **9**, 1200; *H.* **2**, 214; WINTERSTEIN, *B.* **27**, 3113; **28**, 167, 1372; *H.* **21**, 136; GILSON, *C. r.* **120**, 1001; *B.* **28**, 821). Bildet sich auch aus Proteinen, besonders aus Glykoproteiden (Syst. No. 4847), bei der Spaltung mit Säuren: so aus den Mucinen des Sputums und der Submaxillardrüse (F. MÜLLER, *Z. B.* **42**, 483, 487, 488, 513, 524, 529); aus dem Pseudomucin (ZÄNGERLE, *C.* **1900** I, 1035; NEUBERG, HEYMANN, *B. Ph. P.* **2**, 206, 208, 209; vgl. F. MÜ., *Z. B.* **42**, 488, 530) und Paramucin (vgl. STEUDEL, *H.* **34**, 381, 383) der Ovarialcysten; aus Ovomucoid (ZANETTI, *C.* **1898** I, 625; SEEMANN, *C.* **1898** II, 1271); aus Serummucoid (ZA., *G.* **33** I, 162; BYWATERS, *Bio. Z.* **15**, 335); aus den Glykoproteiden der Eihüllen von Sepia officinalis, sowie der Grundsubstanz von Chondrosia reniformis (v. FÜRTH, *B. Ph. P.* **1**, 252, 255, 257); ferner aus (vorteilhaft vorher in Alkali aufgequollenem) Ovalbumin (Syst. No. 4825) (SE., *C.* **1898** II, 1271; F. MÜ., *Z. B.* **42**, 532; LANGSTEIN, *H.* **31**, 52; **42**, 171; *B. Ph. P.* **6**, 349; vgl. ABDERHALDEN, BERGELL, DÖRPING-

HAUS, *H.* **41**, 533; s. auch FRÄNKEL, *M.* **19**, 763; L., *B. Ph. P.* **2**, 234, 236) und Conalbumin (Syst. No. 4827) (LA., *B. Ph. P.* **1**, 103); aus (einer eingreifenden Vorbehandlung mit Alkali unterworfenem) Serumalbumin (Syst. No. 4826) (in sehr geringer Menge) (LA., *B. Ph. P.* **1**, 263, 265; **6**, 352; *B.* **35**, 176; *H.* **42**, 172; vgl. dagegen A., BE., D., *H.* **41**, 533); aus Euglobulin (Syst. No. 4828) (LA., *B. Ph. P.* **1**, 93); aus Serumglobulin (Syst. No. 4828) (in sehr geringer Menge) (LA., *M.* **26**, 533; vgl.: *B. Ph. P.* **1**, 518, 522; **6**, 353; *M.* **24**, 451, 457, 471; **25**, 459; *H.* **42**, 173; A., BE., D., *H.* **41**, 531); aus einem aus Eigelb isolierten Eiweißkörper (NEUBERG, *B.* **34**, 3963); aus Lebereiweiß (NEU., MILCHNER, *Berl. klin. Wchschr.* **41**, 1081; *C.* **1904** II, 1422).

Synthetische Bildung. Man führt d-Glykosaminsäure $HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ (Syst. No. 376) (die durch Aufbau aus d-Arabinose mit Ammoniak und Blausäure usw. gewonnen werden kann) mittels Alkohols und Salzsäure in ihr (sirupöses) salzsaures Lacton über und reduziert dasselbe mit Natriumamalgam in schwefelsaurer Lösung (E. FISCHER, LEUCHS, *B.* **36**, 27, 28).

Darstellung. Man mazeriert (mechanisch möglichst gereinigte) Hummerscheren und Hummerpanzer 24 Stdn. mit kalter verd. Salzsäure, zerschneidet sie, befreit sie von noch anhaftenden Fasern und Fleischteilen, übergießt 100 g des so vorbereiteten Materials mit rauchender Salzsäure, erhitzt zum gelinden Sieden, verdampft so lange, bis sich reichlich Krystalle von salzsaurem Glykosamin bilden, kühlt rasch ab, filtriert auf der Nutsche, wäscht mit wenig kalter Salzsäure nach, gewinnt aus der Mutterlauge durch Eindampfen weitere Mengen von salzsaurem Glykosamin und krystallisiert zur Abscheidung von häufig beigemengtem Gips und anderen Verunreinigungen aus Wasser um (LEDDERHOSE, *H.* **4**, 141; E. FISCHER, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, 9. Aufl. [Braunschweig 1920], S. 90; vgl. auch TIEMANN, *B.* **17**, 243; **27**, 119). Das freie Amin (vgl. dazu auch LED., *H.* **4**, 153; TI., *B.* **17**, 244, 245) gewinnt man aus dem salzsauren Salz durch Einw. von Diäthylamin in absol. Alkohol (in welchem das gebildete salzsaure Diäthylamin im Gegensatz zum freien Glykosamin löslich ist) (BREUER, *B.* **31**, 2194) oder von Natriummethylat in absol. Methylalkohol (LOBRY DE BRUYN, VAN EKENSTEIN, *B.* **31**, 2476; *R.* **18**, 79).

Zur Abscheidung von Glykosamin aus den Spaltungsprodukten der Proteine stellt man vorteilhaft (evtl. nach Entfernung der komplizierteren Eiweißabbaukörper) mit Hilfe von Benzoylchlorid und Alkali Benzoylderivate des Glykosamins her (s. besonders F. MÜLLER, *Z. B.* **42**, 513, 517). Weiteres vgl. bei Nachweis, S. 330.

Eigenschaften. Nadeln (aus Methylalkohol). F: 105—110° (LOBRY DE BRUYN, VAN EKENSTEIN, *R.* **18**, 79), 110° (unter Zers.) (BREUER, *B.* **31**, 2195). — Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in ca. 38 Tln. siedendem absol. Methylalkohol, schwer löslich in kaltem Methylalkohol, kaltem und heißem Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform (BREU.). — $[\alpha]_D$ in 0,4%iger wäßr. Lösung: +44° (L. D. BRUYN, v. E.); $[\alpha]_D$ in Wasser (unmittelbar nach der Lösung): +48,64° (0,2508 g in 25 ccm Wasser), +47,08° (0,7455 g in 20 ccm Wasser) (BREU.); zum Drehungsvermögen vgl. auch HUDSON, *Am. Soc.* **31**, 74. — Die wäßr. Lösung reagiert alkalisch (BREU.).

Chemisches Verhalten. Vollkommen trocken aufbewahrt, ist reines freies Glykosamin gut haltbar; in wäßr. sowie methylalkoh. Lösung findet allmählich teilweise Zersetzung statt, wobei nebst anderen Produkten Bis-tetraoxybutyl-pyrazin
$HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_3\cdot C:N\cdot CH$
$HC:N\cdot C\cdot[CH(OH)]_3\cdot CH_2\cdot OH$ (Syst. No. 3554) entsteht (LOBRY DE BRUYN, VAN EKENSTEIN, *B.* **31**, 2476; *R.* **18**, 80; STOLTE, *B. Ph. P.* **11**, 20; vgl. auch BREUER, *B.* **31**, 2195). Freies Glykosamin reduziert alkalische und auch neutrale Lösungen von Schwermetallsalzen schon in der Kälte (BREU.). 1 Mol.-Gew. salzsaures Glykosamin reduziert genau so viel Kupfer (FEHLINGsche Lösung) wie 1 Mol.-Gew. Glykose (LEDDERHOSE, *H.* **4**, 147). Bromwasser oxydiert halogenwasserstoffsaures Glykosamin zu d-Glykosaminsäure (E. FISCHER, TIEMANN, *B.* **27**, 142; vgl. NEUBERG, WOLFF, NEIMANN, *B.* **35**, 4012). Beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure entsteht Isozuckersäure $HO\cdot CH$—$CH\cdot OH$ / $HO_2C\cdot CH\cdot O\cdot CH\cdot CO_2H$ (Syst. No. 2617) (TI., *B.* **17**, 246; **27**, 119, 124; TI., HAARMANN, *B.* **19**, 1258). Glykosamin wird von Natriumamalgam in alkal. Lösung kaum angegriffen (MAQUENNE, *C. r.* **137**, 660; *Bl.* [3] **29**, 1218). Liefert beim Behandeln mit salpetriger Säure Chitose $HO\cdot CH$—$CH\cdot OH$ / $HO\cdot CH_2\cdot CH\cdot O\cdot CH\cdot CHO$ (Syst. No. 2548) (LED., *H.* **4**, 154; TI., *B.* **17**, 245; E. F., TI., *B.* **27**, 138; E. F., ANDREAE, *B.* **36**, 2589). Beim Kochen mit Natronlauge entstehen Ammoniak, etwas Milchsäure und Brenzcatechin (LED., *H.* **4**, 143, 144). Durch 10-stdg. Kochen mit konz. Barytwasser werden geringe

Mengen von d-Erythronsäure (Bd. III, S. 411) gebildet (ORGLER, NEUBERG, *H.* **37**, 423). Durch Anlagerung von Cyanwasserstoff an Glykosamin und nachfolgende Verseifung entstehen zwei stereoisomere 3-Amino-heptanpentol-(2.4.5.6.7)-säuren-(1) $HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(NH_2)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ (Syst. No. 376) (NEU., W., NEI., *B.* **35**, 4018; NEU., W., *B.* **36**, 618). Bindung von Kohlensäure in Gegenwart von Kalkmilch: H. LIEBERMANN, *H.* **58**, 87. — Durch Schütteln von salzsaurem Glykosamin mit Phenylisocyanat in alkal. Lösung und nachfolgendes Erhitzen des sich aus der alkal. Lösung abscheidenden Reaktionsproduktes mit 20 %iger Essigsäure erhält man das N-Phenyl-tetraoxybutyl-imidazolon $HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_3\cdot C \text{———} NH$ / $HC{-}N(C_6H_5)$ $>CO$ (Syst. No. 3638) (STEUDEL, *H.* **33**, 224; **34**, 369, 371); die Einw. von Phenylsenföl auf salzsaures Glykosamin in Aceton in Gegenwart von Natriumcarbonat führt zu dem analogen, geschwefelten Imidazolkörper (NEU., W., *B.* **34**, 3843). Bei mehrstündigem Erhitzen von salzsaurem Glykosamin mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat in Wasser entsteht d-Glykose-phenylosazon (Syst. No. 2006) (TI., *B.* **19**, 50; vgl. F. MÜLLER, *Z. B.* **42**, 501, 525).

Physiologisches Verhalten. Salzsaures Glykosamin gärt nicht mit Hefe (LED., *H.* **4**, 151). Über Vergärung durch Einw. von faulendem Fibrin in Gegenwart von Calciumcarbonat s. LED., *H.* **4**, 150. Salzsaures Glykosamin ist eine gute Nährquelle für Aspergillus niger (CZAPEK, *B. Ph. P.* **2**, 561, 562). — Verhalten von salzsaurem und freiem Glykosamin im Tierkörper: FABIAN, *H.* **27**, 167; OFFER, FRÄNKEL, *C.* **1900** I, 211; LÜTHJE, zitiert nach F. MÜLLER, *Z. B.* **42**, 544; CATHCART, *H.* **39**, 423; BAUMGARTEN, *C.* **1905** II, 849; BIAL, *C.* **1905** II, 1736; STOLTE, *B. Ph. P.* **11**, 25; vgl. auch: FORSCHBACH, *B. Ph. P.* **8**, 313; K. MEYER, *B. Ph. P.* **9**, 134; ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. II [Berlin 1911], S. 538.

Nachweis. Zum Nachweis des Glykosamins unter den Spaltkörpern der Naturprodukte dienen vielfach die charakteristischen Krystalle seines salzsauren Salzes, die direkt auskrystallisieren oder durch Verseifung primär isolierten benzoylierten Glykosamins gewinnbar sind (vgl. z. B.: WINTERSTEIN, *B.* **27**, 3113; **28**, 167; *H.* **21**, 137; GILSON, *C. r.* **120**, 1001; F. MÜLLER, *Z. B.* **42**, 526, 530, 531; LANGSTEIN, *H.* **31**, 55; **42**, 171; *M.* **26**, 533; SCHOLL, *M.* **29**, 1033). Nach STEUDEL (*H.* **33**, 223; **34**, 369, 373, 383) läßt man zum Nachweis von Glykosamin auf die alkal. gemachte Flüssigkeit in der Kälte unter Schütteln Phenylisocyanat einwirken, saugt den ausfallenden Niederschlag ab (die aus etwa vorhandenen Aminosäuren gebildeten Reaktionsprodukte bleiben in der alkal. Flüssigkeit gelöst) und bewirkt durch Erwärmen desselben mit 20 %iger Essigsäure auf dem Wasserbade Umwandlung in das N-Phenyl-tetraoxybutyl-imidazolon $HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_3\cdot C \text{———} NH$ / $HC{-}N(C_6H_5)$ $>CO$, das aus Alkohol in Krystallen vom Schmelzpunkt 210° gewonnen wird. Nach NEUBERG, WOLFF (*B.* **34**, 3841, 3845, 3846; vgl. auch: N., *B.* **34**, 3964; N., HEYMANN, *B. Ph. P.* **2**, 207) identifiziert man Glykosamin dadurch, daß man mit verd. Salpetersäure zu Isozuckersäure bezw. Norisozuckersäure (Syst. No. 2617) oxydiert und diese (nach Trennung von anderen, etwa vorhandenen Eiweißspaltungsprodukten in Form des Bleisalzes und nach dessen Zerlegung durch Schwefelwasserstoff) in Form der charakteristischen, bei 208° schmelzenden Krystalle von norisozuckersaurem Cinchonin (Syst. No. 2617) isoliert; dieser Nachweis gelingt auch in Gegenwart von Kohlehydratkomplexen, die bei der Oxydation in Zuckersäure (deren Cinchoninsalz viel leichter löslich ist als das der Norisozuckersäure) oder Schleimsäure (die optisch inaktiv und schwerer löslich ist als Isozuckersäure und Zuckersäure) übergehen.

Salze. $C_6H_{13}O_5N + HCl$. Ist in zwei Modifikationen erhalten worden (TANRET, *Bl.* [3] **17**, 802): α-Modifikation. Krystalle (aus Wasser) von deutlich süßem Geschmack mit bitterem, salzigem Nachgeschmack (LEDDERHOSE, *B.* **9**, 1200; *H.* **4**, 141, 142). Monoklin sphenoidisch (BÜCKING, *H.* **4**, 142; WYROUBOW, *Bl.* [3] **17**, 804; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 440; s. auch: SCHWANDTKE, *Z. B.* **42**, 527; BRUHNS, *H.* **31**, 55; **42**, 171). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol (LED.). $[\alpha]_D^{20}$: in Wasser (unabhängig von der Konzentration): 100° unmittelbar nach der Auflösung (TA.; vgl. F. MÜ., *Z. B.* **42**, 526); die spezifische Drehung der Lösung sinkt beim Stehen oder gelinden Erwärmen (WINTERSTEIN, *B.* **27**, 3114 Anm.; *H.* **21**, 138; F. MÜ.; SUNDWIK, *H.* **34**, 157) bis zum Werte $[\alpha]_D^{20}$: +72,50° der β-Modifikation (TA.; vgl. LED.; WEGSCHEIDER, *B.* **19**, 52; HOPPE-SEYLER, *H.* **20**, 507). Für die Lösung in Salzsäure fand IRVINE (*Soc.* **95**, 570) $[\alpha]_D^{20}$: +51,3° (c = 1,6160). β-Modifikation. *B.* Man löst 1 Tl. der α-Modifikation in 2 Tln. Wasser bei 60°, kühlt ab und gießt sogleich unter heftigem Rühren in 10 Tle. absol. Alkohols, wobei die β-Modifikation ausfällt (TA.). Hexagonale (WYROUBOW) Blättchen (TA.). $[\alpha]_D^{20}$ in Wasser (unabhängig von der Konzentration): +72,50° (TA.). — $C_6H_{13}O_5N + HBr$. Prismen (aus Wasser) (TIEMANN, *B.* **19**, 51; vgl. BREUER, *B.* **31**, 2197). Monoklin (sphenoidisch) (FOCK, *B.* **19**, 156;

vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 426, 440). Leicht löslich in Wasser, kaum in Alkohol, unlöslich in Äther (Ti.). $[\alpha]_D^{20}$ in Wasser: $+59,63^0$ (p = 12,505) (LANDOLT, *B.* **19**, 155). — $C_6H_{13}O_5N + HI$. Glasglänzende Platten (aus Wasser oder Alkohol). Bräunt sich oberhalb 135°, zersetzt sich bei ca. 165° (BREUER, *B.* **31**, 2197). — Oxalat $2C_6H_{13}O_5N + C_2H_2O_4$. Feine Nadeln (aus Wasser durch Alkohol und Äther). F: ca. 153° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (BREU.).

Glykosaminoxim $C_6H_{14}O_5N_2 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(NH_2)\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Das salzsaure Salz erhält man aus salzsaurem Glykosamin und überschüssigem (NEUBERG, WOLFF, NEIMANN, *B.* **35**, 4017) freiem Hydroxylamin in wäßr.-alkoh. Lösung (WINTERSTEIN, *B.* **29**, 1393); das freie Oxim gewinnt man daraus durch Zerlegen mit Diäthylamin in Alkohol (BREUER, *B.* **31**, 2198). Das freie Oxim entsteht auch direkt aus freiem Glykosamin und Hydroxylamin in absol. Methylalkohol (BREU.). — Prismatische Krystalle (aus absol. Methylalkohol). Bräunt sich schon etwas unter 100° und schmilzt bei ca. 127° (BREU.). — $C_6H_{14}O_5N_2 + HCl$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 166° (W.). Sehr leicht löslich in Wasser und in kochendem verd. Alkohol (WI.). Durch Einw. von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht Pentaacetyl-d-glykosaminsäure-nitril $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot [CH(O\cdot CO\cdot CH_3)]_3\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CN$ (Syst. No. 376) (NEU., W., NEI.).

Glykosaminsemicarbazon $C_7H_{16}O_5N_4 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(NH_2)\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht aus salzsaurem Glykosamin und freiem Semicarbazid in wäßr.-alkoh. Lösung; das freie Semicarbazon gewinnt man daraus durch Erwärmen mit Diäthylamin in Alkohol (BREUER, *B.* **31**, 2199). — Nadeln (aus starkem Alkohol). F: 165° (Zers.). — $C_7H_{16}O_5N_4 + HCl$. Nadeln (aus ca. 90%igem Alkohol). Beginnt bei 140°, sich zu färben, zersetzt sich zwischen 160—170°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Methyl- und Äthylalkohol.

N-Acetyl-glykosamin $C_8H_{15}O_6N = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CHO$. *B.* Aus Glykosamin und Essigsäureanhydrid in wenig absol. Methylalkohol bei Zimmertemperatur (BREUER, *B.* **31**, 2198; vgl. K. MEYER, *B. Ph. P.* **9**, 136). Bei 2—3-tägiger Einw. von kalter 70%iger Schwefelsäure auf Chitin (FRÄNKEL, KELLY, *M.* **23**, 125). — Nadeln (aus absol. Methylalkohol). Krystallographisches: FR., KE. Bräunt sich oberhalb 150°, zersetzt sich bei ca. 190° (BREU.; FR., KE.). Leicht löslich in Wasser und siedendem Methylalkohol (BREU.), ziemlich schwer löslich in Äthylalkohol, unlöslich in Äther (FR., KE.). $[\alpha]_D$: $+41,86^0$ (0,3725 g in 20 ccm Wasser), $+39,71^0$ (0,2342 g in 15 ccm Wasser) (FR., KE.), $+36,33^0$ (0,2717 g in 15 ccm Wasser) (K. MEY.). Reagiert neutral (FR., KE.). — Verhalten im Tierkörper: K. MEY.

Monoacetyldiglykosamin $C_{14}H_{26}O_{10}N_2$ s. bei Chitin (Syst. No. 4870).

Pentaacetylglykosamin $C_{16}H_{23}O_{10}N = C_6H_8O_5N(C_2H_3O)_5$. *B.* Bei der Acetylierung von salzsaurem Glykosamin durch kurzes Kochen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid bilden sich zwei isomere Pentaacetate, die beide durch siedende verd. Salzsäure fast quantitativ wieder in salzsaures Glykosamin zurückgeführt werden (LOBRY DE BRUYN, VAN EKENSTEIN, *R.* **18**, 83). — α-Pentaacetat. Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 183,5°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. Die 2%ige Lösung in Chloroform ist inaktiv. — β-Pentaacetat. Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 133°. Sehr leicht löslich in warmem Alkohol. $[\alpha]_D$: in 2%iger Chloroformlösung: $+86,5^0$.

N-Carbäthoxy-glykosamin, Glykosamin-N-carbonsäureäthylester $C_9H_{17}O_7N = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CHO$. *B.* Aus einer Lösung von salzsaurem Glykosamin und Chlorameisensäureäthylester in Gegenwart von Bleioxyd (FORSCHBACH, *B. Ph. P.* **8**, 317). — Krystalle. Bräunt sich bei 165°, schmilzt bei 166—167° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser; 100 ccm einer gesättigten Lösung in Wasser enthalten bei gewöhnlicher Temperatur 32,66 g; 100 ccm einer gesättigten Lösung in 99,8%igem Alkohol enthalten bei gewöhnlicher Temperatur 0,2675 g; unlöslich in Äther, Benzol. $[\alpha]_D^{10,25}$: $+33,18^0$ (in Wasser; p = 14,8515). Die wäßr. Lösung reagiert neutral. — Reduziert Wismut- und Kupfersalze. Wird durch Alkalilaugen unter Entwicklung von Caramelgeruch zersetzt. Beim Erhitzen der wäßr. Lösung mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat entsteht eine Verbindung $C_{12}H_{15}O_3N_2$ (s. bei Umwandlungsprodukten des Phenylhydrazins, Syst. No. 1947). — Ist nicht gärungsfähig. Verhalten im Tierkörper: F.

2. ***Aminoderivate von Hexantetrol-(3.4.5.6)-onen-(2), die konfigurativ den Fructosen entsprechen*** $C_6H_{12}O_5 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot CH_3$.

1-Amino-hexantetrol-(3.4.5.6)-one-(2), Fructosamine $C_6H_{13}O_5N$ =

$$\text{I. } HO\cdot CH_2\cdot \underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2 \text{ und II. } HO\cdot CH_2\cdot \underset{H}{\overset{OH}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2.$$

a) ***In Salzen linksdrehendes Fructosamin, d-Fructosamin, Isoglykosamin*** (Konfiguration entsprechend Formel I) (vgl. E. FISCHER, *B.* **27**, 3215). *B.* Man suspendiert 1 Tl. d-Glykose-phenylosazon (Syst. No. 2006) in einem Gemisch aus 6 Tln. absol. Alkohol und 2 Tln. Wasser und trägt allmählich bei 40—50° unter Schütteln $2^1/_2$ Tle. Zinkstaub und 1 Tl. Eisessig ein (E. FISCHER, *B.* **19**, 1921; vgl. MAQUENNE, *Bl.* [3] **29**, 1216). — Sirup. Wird aus der Lösung in Alkohol durch Äther gefällt; die wäßr. Lösung der Salze dreht stark nach links (E. F.). — Reduziert FEHLINGsche Lösung usw. wie Glykose (E. F.). Wird durch Reduktion mit Natriumamalgam in ein Gemisch von Mannamin (S. 306) und Glykamin (S. 305) verwandelt (M., *C. r.* **137**, 659; *Bl.* [3] **29**, 1217). Wird von salpetriger Säure in d-Fructose (Bd. I, S. 918) übergeführt (E. F., TAFEL, *B.* **20**, 2570). Die Lösung der Salze färbt sich beim Erwärmen mit verd. Alkalien sehr rasch gelb und entwickelt NH_3 (E. F.). Isoglykosamin regeneriert sehr leicht mit Phenylhydrazin d-Glykose-phenylosazon (E. F.).

Acetat $C_6H_{13}O_5N + C_2H_4O_2$. Nadeln (aus Wasser + Alkohol). Bräunt sich bei 135° und schmilzt unter Gasentwicklung. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absol. Alkohol, unlöslich in Äther (E. F.). — Oxalat $C_6H_{13}O_5N + C_2H_2O_4$. Krystalle (aus Wasser + Alkohol). Schmilzt unter Gasentwicklung bei 140—145°. Sehr leicht löslich in Wasser, fast gar nicht in absol. Alkohol (E. F.).

b) ***Inaktives Fructosamin, α-Acrosamin*** (Konfiguration entsprechend Formel I + Formel II). *B.* Beim Behandeln von α-Acrose-phenylosazon (Syst. No. 2006) mit Zinkstaub und Essigsäure (E. FISCHER, TAFEL, *B.* **20**, 2573). — Optisch inaktiv. — Reduziert in der Hitze FEHLINGsche Lösung. Mit salpetriger Säure entsteht α-Acrose (Bd. I, S. 927). Bräunt sich beim Kochen mit Alkalien unter Abgabe von NH_3. Regeneriert mit Phenylhydrazin α-Acrose-phenylosazon. — Oxalat $2C_6H_{13}O_5N + C_2H_2O_4$.

G. Amino-carbonsäuren.

(Aminosäuren.)

Über die Isolierung der einzelnen Aminosäuren aus den Gemischen, welche bei der Hydrolyse von Proteinen entstehen, s. die zusammenfassende Schilderung in ABDERHALDENS Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. II [Berlin und Wien, 1910], S. 470 ff.

Über Beziehungen zwischen Konstitution und Geschmack der Aminosäuren vgl.: E. FISCHER, *B.* **35**, 2662 Anm.; **39**, 2328; E. FISCHER, WARBURG, *B.* **38**, 4005; F. EHRLICH, *B.* **40**, 2545.

Die Monoamino-monocarbonsäuren der Fettreihe sind gegen Phenolphthalein sehr schwach sauer (vgl. H. MEYER, *M.* **21**, 913); durch Formaldehyd wird die Aminogruppe gebunden, und die Verbindungen erscheinen dann je nach der Konzentration der Lösungen als mehr oder weniger starke Säuren (H. SCHIFF, *A.* **319**, 59). Über die amphotere Natur der Aminosäuren s.: WINKELBLECH, *Ph. Ch.* **36**, 546; WALKER, *Ph. Ch.* **49**, 82; **51**, 706; KÜHLING, *B.* **38**, 1638; LUNDÉN, *Ph. Ch.* **54**, 532; *C.* **1908** I, 2126; HOLMBERG, *Ph. Ch.* **62**, 726; LEY, *B.* **42**, 358, 371.

Reaktionen. Mit Eisenchlorid entsteht eine Rotfärbung, mit Kupfersulfat oder Kupferchlorid eine blaue Färbung. In alkal. Flüssigkeit lösen die Aminosäuren Kupferoxyd. Mercuronitrat wird in der Kälte langsam, in der Wärme rascher reduziert (HOFMEISTER, *A.* **189**, 6). — Nachweis durch Überführung in Diazosäureester: CURTIUS, *B.* **17**, 959.

Zur *Identifizierung* und *Abscheidung* eignen sich:

die Kupfersalze (vgl. HOFMEISTER, *A.* **189**, 16);

die Silbersalze (vgl. KUTSCHER, *C.* **1902** II, 190);

die Erdalkalisalze von Carbaminosäuren (N-Carboxy-amino-carbonsäuren), wie $HO_2C\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$, welche durch Einleiten von CO_2 in die mit Kalkmilch oder Barytwasser versetzten wäßr. Lösungen der Aminosäuren erhalten werden (SIEGFRIED, *B.* **39**, 397; s. auch SIEGFRIED, NEUMANN, *H.* **54**, 423);

die Aryl-ureidosäuren und Aryl-hydantoine, wie $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ und $C_6H_5\cdot N\langle{}^{CO\cdot NH}_{CO\cdot CH_2}$, zu denen man durch Einw. von Phenylisocyanat (PAAL, *B.* **27**, 974; PAAL, ZITTELMANN, *B.* **36**, 3337) oder α-Naphthylisocyanat (NEUBERG, MANASSE, *B.* **39**, 2359; NEUBERG, ROSENBERG, *C.* **1907** II, 1157) gelangt;

die N-Arylsulfonyl-aminocarbonsäuren, wie $C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$, die man durch Schütteln der Alkalisalzlösungen mit der äther. Lösung von β-Naphthalin-sulfochlorid (E. FISCHER, BERGELL, *B.* **35**, 3779) oder 4-Nitro-toluol-sulfochlorid-(2) (SIEGFRIED, *H.* **43**, 68) erhält.

Auf das Verhalten gegen Formaldehyd (SCHIFF, vgl. oben) läßt sich eine Titration der Aminosäuren („Formol-Titrierung") gründen; vgl.: SÖRENSEN, *Bio. Z.* **7**, 45; SÖRENSEN, JESSEN-HANSEN, *Bio. Z.* **7**, 407; V. HENRIQUES, *H.* **60**, 1.

Über Darstellung von Estern der Aminosäuren, wie $H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$, ihre Eigenschaften und die Verwertung ihrer Destillierbarkeit zur Trennung von Aminosäuren-Gemischen s.: E. FISCHER, *B.* **34**, 433; **39**, 540, 546, 583.

Über Darstellung der salzsauren Aminosäure-chloride, wie $H_2N\cdot CH_2\cdot COCl + HCl$, s.: E. FISCHER, *B.* **38**, 606, 2914; **39**, 544.

Über die Darst. von α-Aminosäure-nitrilen $R\cdot CH(NH_2)\cdot CN$ bezw. $(R)(R')C(NH_2)\cdot CN$ aus Aldehyden $R\cdot CHO$ bezw. Ketonen $R\cdot CO\cdot R'$ durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Blausäure und Ammoniak oder umgekehrt s.: TIEMANN, *B.* **13**, 381; **14**, 1957; DELÉPINE, *Bl.* [3] **29**, 1178; STADNIKOW, *B.* **40**, 1014; *C.* **1908** II, 502. Über ihre Bildung aus Aldehyden und Ketonen in einer Operation durch Behandlung mit Ammoniumcyanid bezw. einem Gemisch von Kaliumcyanid mit Ammoniumchlorid s.: LJUBAWIN, *B.* **14**, 2686; GULEWITSCH, WASMUS, *B.* **39**, 1181; ZELINSKY, STADNIKOW, *B.* **39**, 1722; BUCHERER, *B.* **39**, 2033.

Die N-Trialkyl-Derivate der Aminosäuren werden nach ihrem einfachsten Vertreter — dem gewöhnlichen Betain $(CH_3)_3N\langle{}^{CH_2\cdot CO}_{\quad O}$ (s. S. 347) — unter dem Klassennamen „Betaine" zusammengefaßt; über ihre Deutung unter Annahme von Nebenvalenzen s. WERNER, *B.* **36**, 157. Vergleichende Untersuchungen über das Verhalten von α-, β-, γ- und δ-Betainen beim Erhitzen: WILLSTÄTTER, *B.* **35**, 584; WI., KAHN, *B.* **37**, 1853.

Die inneren, monomolekularen, cyclisch konstituierten Anhydride, in welche γ- und δ-Aminosäuren durch Abspaltung von Wasser sehr leicht und glatt übergehen, wie $\begin{array}{l}CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\\ NH\text{——}CO\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\\ N\text{===}C\cdot OH\end{array}$, bezeichnet man auf Grund der ersten Formel als Lactame, auf Grund der zweiten (desmotropen) als Lactime. Sie sind entsprechend dem System dieses Handbuchs (vgl. Leitsätze, Bd. I, S. 2) als Oxo-Derivate heterocyclischer Stammkerne eingeordnet. Die Anhydro-Derivate der Aminosäuren, welche durch intermolekulare acyclische Amidbildung entstehen, wie: $H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$, $H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ usw., haben den Klassennamen „Polypeptide" erhalten und werden je nach der Anzahl der zu einem Molekül verkuppelten Aminosäure-Reste als Dipeptide, Tripeptide usw. unterschieden. Über ihre Geschichte, die Methoden zur Darstellung, die Eigenschaften und das Verhalten s. die Zusammenfassung von E. FISCHER, *B.* **39**, 551 ff.

1. Aminoderivate der Monocarbonsäuren.

a) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n}O_2$.

1. Aminomethansäure, Aminoameisensäure, Kohlensäuremonoamid, Carbamidsäure $CH_3O_2N = H_2N\cdot CO_2H$ s. Bd. III, S. 20.

2. Aminoderivate der Äthansäure $C_2H_4O_2 = CH_3\cdot CO_2H$.

Aminoäthansäure, Aminomethancarbonsäure, Aminoessigsäure, Glykokoll, Glycin (Leimzucker, Leimsüß) $C_2H_5O_2N = H_2N\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Vorkommen.

Im Zuckerrohr (SHOREY, *Am. Soc.* **19**, 882; **20**, 133). — Im Muskelgewebe der Muschel Pecten irradians (CHITTENDEN, *A.* **178**, 273) und Pecten opercularis (KELLY, *B. Ph. P.* **5**, 382). Im normalen Blut (BINGEL, *H.* **57**, 382). Im menschlichen Harn bei Gicht, Leukämie und Pneumonie (IGNATOWSKI, *H.* **42**, 371; FORSSNER, *H.* **47**, 24; WOHLGEMUTH, *C.* **1906** II, 1452; LIPSTEIN, *B. Ph. P.* **7**, 527; HIRSCHSTEIN, *A. Pth.* **59**, 406), bei Phosphorvergiftung (WOHLGEMUTH, *H.* **44**, 79). Im Harn von Hunden (ABDERHALDEN, BARKER, *H.* **42**, 526) und von Kaninchen (ABD., BERGELL, *H.* **39**, 464) bei Phosphorvergiftung. Zur Frage des Vorkommens im normalen menschlichen Harn vgl.: EMBDEN, REESE, *B. Ph. P.* **7**, 411; ABDERHALDEN, SCHITTENHELM, *H.* **47**, 339; FORSSNER, *H.* **47**, 24; SAMUELY, *H.* **47**, 376; WOHLGEMUTH, NEUBERG, *C.* **1906** II, 895; SEO, *A. Pth.* **58**, 448; EMBDEN, MARX, *B. Ph. P.* **11**, 308; HIRSCHSTEIN, *A. Pth.* **59**, 406; OEHLER, *Bio. Z.* **21**, 484; v. REUSS, *C.* **1909** II, 47. Über Vorkommen im menschlichen Kot vgl. v. ÖFELE, *P. C. H.* **49**, 203.

Über Glycin als intermediäres, sich mit Säuren zu Acyl-glycinen (z. B. Hippursäure = Benzoylglycin) paarendes Stoffwechselprodukt vgl. die Literatur-Zusammenstellungen bei ABDERHALDEN, Lehrbuch der physiologischen Chemie, 3. Aufl., Tl. I [Berlin und Wien 1914], S. 562 ff. und ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon [Berlin 1911], Bd. IV, S. 400 ff.

Über Vorkommen von Glycin als Komponente von Proteinen vgl. die Angaben über seine Bildung durch Proteinspaltung, S. 335.

Bildung.

Man läßt auf eine aus Formaldehyd und Blausäure erhaltene Lösung von Glykolsäurenitril $HO\cdot CH_2\cdot CN$ überschüssiges Ammoniak einwirken und verseift das entstandene Aminoacetonitril mit Barythydrat (ESCHWEILER, *A.* **278**, 237). Man kocht das aus Formaldehyd und Ammoniumcyanid erhältliche Methylenaminoacetonitril $CH_2:N\cdot CH_2\cdot CN$ mit alkoh. Salzsäure (JAY, CURTIUS, *B.* **27**, 60). — Beim Behandeln von Glyoxal mit Ammoniumcyanid und dann mit verd. Schwefelsäure (LJUBAWIN, Ж. **13**, 329; **14**, 281). — Bei der Einw. von Ammoniak in Wasser oder verd. Alkohol auf Chloressigsäure (CAHOURS, *A.* **109**, 30; HEINTZ, *A.* **122**, 257; **124**, 298; **145**, 52; MAUTHNER, SUIDA, *M.* **9**, 732; **11**, 374; KRAUT, *B.* **23**, 2577; *A.* **266**, 295). Beim Erhitzen von Chloressigsäure mit festem Ammoniumcarbonat auf 60—70° und zuletzt auf 130° (NENCKI, *B.* **16**, 2828). Man führt den aus Chloressigsäure-äthylester und Phthalimidkalium erhältlichen Phthalylglycinester $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>N\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ durch Kochen mit einer wäßr. Kalilösung in N-[o-Carboxybenzoyl]-glycin $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Syst. No. 973) über und spaltet dieses durch Kochen mit Salzsäure (GABRIEL, KROSEBERG, *B.* **22**, 427). Aus Bromessigsäure und Ammoniak (PERKIN, DUPPA, *A.* **108**, 112). Beim Erhitzen von Hexamethylentetramin $C_6H_{12}N_4$ (Bd. I, S. 583) mit überschüssigem Chloressigsäureäthylester entsteht die Verbindung $C_{14}H_{25}ON_8Cl$ (Bd. I, S. 588), welche durch Kochen mit alkoh. Salzsäure in Glycin, Ammoniumchlorid und Formaldehyd-diäthylacetal $CH_2(O\cdot C_2H_5)_2$ zerlegt wird (BOURCET, *Bl.* [3] **19**, 1005). — Durch Sättigen von Glyoxylsäure mit Ammoniumcarbonat, Zufügen der gleichen Menge Glyoxylsäure, gelindes Erwärmen und Spalten des sirupösen Reaktionsproduktes (Formylglycin) mit Salzsäure bei 120° (ERLENMEYER jun., KUNLIN, *B.* **35**, 2438). — Bei der Reduktion von Cyanameisensäure-äthylester mit Zink und wenig konz. Salzsäure in alkoh. Lösung (WALLACH, *A.* **184**, 14). Beim Einleiten von Dicyan in kochende Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) (EMMERLING, *B.* **6**, 1351). — Bei der Einw. von Jodwasserstoffsäure auf Isonitrosothioglykolsäure $HS\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2H$ (Bd. II, S. 564) (ANDREASCH, *M.* **6**, 831). — Beim Erhitzen von Hydantoinsäure $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ mit rauchender Jodwasserstoffsäure (MENSCHUTKIN, *A.* **153**, 105). Beim Kochen von Hippursäure $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Syst. No. 920) mit Salzsäure (DESSAIGNES, *A.* **58**, 322). Beim Erhitzen der Verbindung $\begin{array}{l} H_2C\text{—}CH_2 \\ H_2C\cdot N\cdot CH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO \end{array}$ (Syst. No. 3588) mit konz. Salzsäure auf 150° (LEVENE, BEATTY, *B.* **39**, 2060). — Bei der Reduktion von Diazoessigester $N_2CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 3642) in Äther mit Zinkstaub und überschüssigem Eisessig (CURTIUS, *J. pr.* [2] **38**, 440). Bei 4-stdg. Erhitzen auf 150° von 3 g Thiouramil $\begin{array}{c} OC\cdot NH\cdot CO \\ HN\cdot CS\cdot CH\cdot NH_2 \end{array}$ (Syst. No. 3774) mit 60 g Salzsäure (D: 1,19) (E. FISCHER, ACH, *A.* **288**, 163). Bei der Einw. von Jodwasserstoffsäure auf Harnsäure (Syst. No. 4156) im geschlossenen Rohr bei 160—170° (STRECKER, *Z.* **1868**, 215). Bei der Zers. von harnsaurem Kalium in wäßr. Lösung (als intermediäres Zersetzungsprodukt) (HIRSCHSTEIN, *A. Pth.* **59**, 404). Beim Behandeln der Verb.

$HN:C\langle^{NH\cdot CO}_{S—C:N\cdot OH}$ (Syst. No. 4299) mit Zinn und Salzsäure oder mit Jodwasserstoffsäure (ANDREASCH, *M.* 6, 827). — Beim Kochen von Glykocholsäure $C_{26}H_{43}O_6N$ (Syst. No. 4870), mit Barytwasser oder Mineralsäure (STRECKER, *A.* **65**, 130; **67**, 16, 25).

Glycin entsteht neben anderen Spaltungsprodukten bei der Hydrolyse mancher Eiweißstoffe durch Säuren, Alkalien oder Enzyme. So erhält man Glycin bei der Hydrolyse von Edestin (aus Hanf) (Syst. No. 4812) mit rauchender Salzsäure (ABDERHALDEN, *H.* **37**, 500), von Serumglobulin (Syst. No. 4828) mit Schwefelsäure (SPIRO, *H.* **28**, 185; ABDERHALDEN, FALTA, *H.* **39**, 144; ABD., *H.* **44**, 22, 42), von Fibrinogen (Syst. No. 4828) und von Fibrin (Syst. No. 4828) mit Schwefelsäure oder Salzsäure (SPIRO, *H.* **28**, 187; ABDERHALDEN, VOITINOVICI, *H.* **52**, 371), von Blutfibrin mit Papayotin (EMMERLING, *B.* **35**, 698), von Heteroalbumose (Syst. No. 4830) mit Schwefelsäure (SPIRO, *H.* **28**, 187). In reichlicher Menge bei der Hydrolyse von Leim (Gelatine) (Syst. No. 4836) mit Säuren oder Alkalien (BRACONNOT, *A. ch.* [2] **13**, 114; MULDER, *J. pr.* [1] **16**, 290; *A.* **28**, 79; CH. FISCHER, *H.* **19**, 173; E. FISCHER, LEVENE, ADERS, *H.* **35**, 70; SKRAUP, HECKEL, *M.* **26**, 1351) oder mit Pankreasenzymen (NENCKI, *B.* **7**, 1598; *J. pr.* [2] **15**, 395; JEANNERET, *J. pr.* [2] **15**, 385), von Seidenfibroin (Syst. No. 4837) mit Schwefelsäure oder Salzsäure (CRAMER, *J. pr.* [1] **96**, 87; SCHÜTZENBERGER, BOURGEOIS, *C. r.* **81**, 1192; WEYL, *B.* **21**, 1531; E. FISCHER, SKITA, *H.* **33**, 183; ABDERHALDEN, RILLIET, *H.* **58**, 340; ABD., BEHREND, *H.* **59**, 237; ABD., BRAHM, *H.* **61**, 258; ABD., SINGTON, *H.* **61**, 259; ABD., BROSSA, *H.* **62**, 130; ABD., SPACK, *H.* **62**, 132), von Spinnenseide mit Schwefelsäure oder Salzsäure (E. FISCHER, *H.* **53**, 137), von Byssus der Muschel Pinna nobilis mit Schwefelsäure (ABD., *H.* **55**, 237). In geringeren Mengen bei der Hydrolyse des Seidenleims (Syst. No. 4837) (E. FISCHER, SKITA, *H.* **35**, 221; ABD., WORMS, *H.* **62**, 143), des Keratins (Syst. No. 4837) mit Salzsäure oder Schwefelsäure (E. FISCHER, *B.* **34**, 447; E. FISCHER, DÖRPINGHAUS, *H.* **36**, 462; A., WELLS, *H.* **46**, 31; ABD., LE COUNT, *H.* **46**, 40; ABD., VOITINOVICI, *H.* **52**, 349), des Ichthylepidins (Syst. No. 4837) mit Salzsäure (ABD., VOI., *H.* **52**, 369), des Conchiolins (Syst. No. 4837) mit Schwefelsäure (WETZEL, *H.* **29**, 399). In reichlicher Menge bei der Spaltung von Gorgonin (Syst. No. 4837) durch Barythydrat (HENZE, *H.* **38**, 78), von Elastin (Syst. No. 4837) mit Salzsäure (HORBACZEWSKI, *M.* **6**, 645; ABD., SCHITTENHELM, *H.* **41**, 293), oder mit Pankreasenzymen (WÄLCHLI, *J. pr.* [2] **17**, 74), von Spongin (Syst. No. 4837) mit Schwefelsäure oder Salzsäure (STÄDELER, *A.* **111**, 20; ABD., STRAUSS, *H.* **48**, 50). Zur Bildung bei der Hydrolyse des Hämoglobins (Syst. No. 4840) vgl.: SPIRO, *H.* **28**, 185; ABD., *H.* **37**, 487 Anm., 504; ABD., BAUMANN, *H.* **51**, 401. Bei der Hydrolyse des Caseins (Syst. No. 4845) entsteht kein Glycin (SPIRO, *H.* **28**, 188; ABD., HUNTER, *H.* **47**, 404). Über die Bildung des Glycins bei der Hydrolyse der Eiweißstoffe vgl. auch ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon [Berlin 1911], Bd. IV, S. 392.

Darstellung.

Man tröpfelt in 12,5 l 26,5%iges Ammoniak unter beständigem Rühren die Lösung von 1 kg Chloressigsäure in 1 l Wasser, läßt 24 Stunden stehen, destilliert dann das NH_3 ab, kocht den ammoniakfreien Rückstand mit frisch gefälltem Kupferhydroxyd und verdunstet zur Krystallisation; das Kupfersalz zerlegt man durch Schwefelwasserstoff (KRAUT, *A.* **266**, 295; s. auch Darst. des Äthylesters, S. 341). — Man sättigt eine Lösung von 95 g Chloressigsäure in 100 g Wasser mit einer konz. Kaliumcarbonatlösung ab, versetzt mit einer Lösung von 1,1 Mol.-Gew. Hexamethylentetramin (dargestellt durch Versetzen einer wäßr. Lösung von käuflichem Formaldehyd mit überschüssigem Ammoniak und Kochen bis zur Verjagung des Ammoniaks), verdampft im Vakuum, löst den Rückstand in 600 g Alkohol (von 95 Vol.-%), sättigt mit HCl, gießt das über der entstandenen teigigen Masse stehende Formaldehyd-diäthylacetal ab, zieht diese mit Alkohol (von 95 Vol.-%) gründlich aus und destilliert den Alkohol ab; man löst das zurückbleibende Öl (salzsauren Glycinäthylester) in Wasser, kocht mit überschüssigem Calciumcarbonat und feuchtem Kupferoxyd und zersetzt das Kupfersalz mit H_2S (AUGER, *Bl.* [3] **21**, 6). — Man läßt 100 g Phthalimidkalium auf 65 g Chloressigsäureäthylester bei 140—150° einwirken, löst das Reaktionsprodukt in 50%igem siedendem Alkohol, saugt den beim Erkalten ausgeschiedenen Phthalylglycinester ab und führt ihn durch Kochen mit 10%iger Kalilösung (2 Mol.-Gew. Kali auf 1 Mol.-Gew. Ester) und Versetzen der erkalteten Lösung mit rauchender Salzsäure (2 Mol.-Gew. HCl) in N-[o-Carboxy-benzoyl]-glycin $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ über; das in der Kälte ausgeschiedene N-[o-Carboxy-benzoyl]-glycin kocht man 2 Stunden lang am Kühler mit 2 Tln. 20%iger Salzsäure, worauf man mit Wasser verdünnt, filtriert und das Filtrat zur Trockne verdunstet; aus dem Rückstand wird, durch wenig eiskaltes Wasser, salzsaures Glycin ausgezogen (GABRIEL, KROSEBERG, *B.* **22**, 428). — Eine aus käuflichem Formaldehyd und Blausäure dargestellte 30—40%ige Lösung von Glykolsäurenitril $HO\cdot CH_2\cdot CN$ wird mit dem 5-fachen Vol. 30%igen Ammoniakwassers versetzt und nach 12 Stdn. mit Barythydrat verseift (ESCHWEILER, *A.* **278**, 237). — Man kocht 500 g Hippursäure

mit 2 l konz. Salzsäure 12 Stdn. lang, filtriert nach dem Erkalten von ausgeschiedener Benzoesäure ab, dampft das Filtrat auf ca. $^1/_2$ l ein, entfernt die noch vorhandene Benzoesäure durch Ausschütteln mit Äther, konzentriert die vom Äther getrennte Lösung auf dem Wasserbade bis zum Festwerden, läßt erkalten, preßt den so erhaltenen Krystallkuchen, der aus salzsaurem Glycin besteht, gut ab und wäscht mit absol. Alkohol (CURTIUS, GÖBEL, *J. pr.* [2] **37**, 157).

Befreiung des Glycins von anorganischen Salzen durch Lösen in Glycerin und Eindampfen der Lösung im Vakuum oder Fällen mit Alkohol: Höchster Farbw., D. R. P. 141976; *C.* **1903** I, 1381.

Abscheidung des Glycins aus den Eiweißspaltungsprodukten s. Analytisches, S. 339.

Eigenschaften
(auch Allgemeines über Salzbildung).

Monoklin prismatisch (SCHABUS, *J.* **1854**, 676; HORSFORD, *A.* **60**, 13; CURTIUS, *J. pr.* [2] **26**, 155; SCHMELCHER, *Z. Kr.* **20**, 113; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 98; vgl. indessen OSTROMYSSLENSKI, *B.* **41**, 3039). Schmeckt stark süß (BRACONNOT, *A. ch.* [2] **13**, 114). Bräunt sich bei 228° und schmilzt unter Gasentwicklung bei 232—236° (korr.) mit dunkler Purpurfarbe (CURTIUS, *J. pr.* [2] **26**, 157). D: 1,1607 (C., *J. pr.* [2] **26**, 158). — Löslich in 4,3 Tln. kaltem Wasser (HORSFORD, *A.* **60**, 13). Löslich in 930 Tln. Alkohol [$D^{17,5}$: 0,828] (MULDER, *J. pr.* [1] **16**, 291). Unlöslich in absol. Alkohol und Äther (HOR.). Bestimmungen der Gefrierpunktserniedrigung in verd. wäßr. Lösungen ergeben für das Glycin die einfache Molekularformel (vgl. CURTIUS, SCHULZ, *B.* **23**, 3041; GMELIN, *H.* **18**, 41; ROTH, *Ph. Ch.* **43**, 558). — Beeinflussung der ultravioletten Absorption durch Komplexbildung mit Kupfer in alkal. Lösung: BYK, *Ph. Ch.* **61**, 60. — Glycin ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 51). — Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 234,9 Cal. (BERTHELOT, ANDRÉ, *Bl.* [3] **4**, 226), 234,6 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **44**, 380); bei konstantem Vol.: 235 Cal. (B., A.), 234,7 Cal. (ST., L.), 234,1 Cal. (E. FISCHER, WREDE, *C.* **1904** I, 1548). — Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 332.

Elektrische Leitfähigkeit: OSTWALD, *J. pr.* [2] **32**, 369; KÜHLING, *B.* **38**, 1641. Elektrische Leitfähigkeit des Natriumsalzes und des Hydrochlorids: WINKELBLECH, *Ph. Ch.* **36**, 560. Ermittlung der Dissoziationskonstanten k_s und k_b durch Bestimmung des Grades der Hydrolyse von Glycinsalzen: WINKELBLECH, *Ph. Ch.* **36**, 560, 579, 585, 587. Zur Hydrolyse des Hydrochlorids vgl. auch: WALKER, ASTON, *Soc.* **67**, 581; VELEY, *Soc.* **91**, 157. Eine alkal. Lösung von 1 Mol.-Gew. Glycin vermag $^1/_2$ Mol.-Gew. Kupferoxyd in Lösung zu halten (HOFMEISTER, *A.* **189**, 36). Bildung von komplexen Metallsalzen des Glycins durch Umsetzung von Glycin mit Metallacetaten: LEY, *B.* **42**, 371. Zur amphoteren Natur des Glycins vgl. ferner: BREDIG, *Z. El. Ch.* **6**, 33; WINKELBLECH, *Ph. Ch.* **36**, 590; WALKER, *Ph. Ch.* **49**, 83; *C.* **1906** II, 1009; LUNDÉN, *Ph. Ch.* **54**, 561; SÖRENSEN, *Bio. Z.* **21**, 183; LUNDÉN in AHRENS, HERZ, Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge, Bd. XIV [Stuttgart 1909], S. 49. Zur Auffassung des Glycins als inneres Ammoniumsalz $H_3N \cdot CH_2 \cdot CO$ (mit Brücke —O— zwischen H_3N und CO) vgl.: ERLENMEYER, SIGEL, *A.* **176**, 350; OSTWALD, *J. pr.* [2] **32**, 369; MARCKWALD, NEUMARK, STELZNER, *B.* **24**, 3279; SAKURAI, *Chem. N.* **69**, 237; **73**, 106; WALKER, *Chem. N.* **69**, 238; *C.* **1906** II, 1009; TILDEN, FORSTER, *Soc.* **67**, 492; CARRARA, ROSSI, *C.* **1897** II, 937; WINKELBLECH, *Ph. Ch.* **36**, 590; WILLSTÄTTER, *B.* **35**, 590; LEY, *B.* **42**, 359. — Glycin reagiert gegen Phenolphthalein schwach sauer (s. auch H. MEYER, *M.* **21**, 918; BERTHELOT, *C. r.* **132**, 1379); nach Zusatz von Formaldehyd erfordert es 1 Äquivalent KOH zur Neutralisation (H. SCHIFF, *A.* **319**, 60). Reagiert sauer gegen Poirrier-Blau (IMBERT, ASTRUC, *C. r.* **130**, 37), neutral gegen Helianthin (I., A.; VELEY, *Soc.* **91**, 155), sehr schwach sauer gegen Lackmus (BERTH.).

Chemisches Verhalten.

Durch Erhitzen von Glycin mit Glycerin in geschlossenem Rohr auf 150—170° entsteht Dioxopiperazin $\begin{matrix} H_2C \cdot NH \cdot CO \\ OC \cdot NH \cdot CH_2 \end{matrix}$ (Syst. No. 3587) und ein polymeres Anhydrid $(C_2H_3ON)_x$ (S. 340) (BALBIANO, TRASCIATTI, *B.* **33**, 2324; BALBIANO, *B.* **34**, 1502). Bei längerem Kochen in Glycerin wird NH_3 und dann CO_2 entwickelt (OECHSNER DE CONINCK, CHAUVENET, *C.* **1905** II, 117). — Bei der Elektrolyse des Glycins in wäßr. Lösung entstehen Äthylendiamin, Glyoxylsäure, Ameisensäure, Formaldehyd, CO, CO_2, NH_3, N_2, H_2 und O_2 (KÜHLING, *B.* **38**, 1638; NEUBERG, *Bio. Z.* **17**, 276). Technische Darst. von Äthylendiamin durch Elektrolyse von Glycinkupfer: LILIENFELD, D. R. P. 147943; *C.* **1904** I, 133. — Glycin liefert bei Einw. von 30%igem Wasserstoffsuperoxyd NH_3, CO_2 und Formaldehyd (BREINL, BAUDISCH, *H.* **52**, 168). Bei der Oxydation mit H_2O_2 in Gegenwart von $FeSO_4$ entstehen

NH_3, CO_2, Ameisensäure, Glyoxylsäure und geringe Mengen Formaldehyd (DAKIN, *C.* **1906** I, 822). Glycin wird von Ozon kaum angegriffen (HARRIES, LANGHELD, *H.* **51**, 374). Zerfällt beim Erhitzen mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure in CO_2, H_2O und Cyanwasserstoff, der größtenteils weiter zerlegt wird (KRAUT, HARTMANN, *A.* **133**, 101). Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure entsteht Cyanwasserstoff (PLIMMER, *C.* **1905** I, 357; vgl. OECHSNER DE CONINCK, *C. r.* **128**, 504). Bei der Oxydation mit wäßr. Kaliumpermanganat werden Oxamidsäure, Oxalsäure und CO_2 gebildet (ENGEL, *C. r.* **79**, 808; *J.* **1874**, 847). Glycin liefert bei Oxydation mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Ammoniak und Ammoniumsulfat Harnstoff (HOFMEISTER, *A. Pth.* **37**, 426; *C.* **1896** II, 389); wird bei dieser Reaktion auf 1 Mol.-Gew. Glycin nur die einem Mol.-Gew. Sauerstoff entsprechende Menge Kaliumpermanganat verwendet, so erhält man Oxamidsäure und Formamid (HALSEY, *H.* **25**, 327). Glycin wird (im Gegensatz zu seinen Estern) durch saure Permanganatlösung nur sehr langsam oxydiert (JOLLES, *H.* **31**, 389). Geschwindigkeit der Oxydation mit $KMnO_4$ in saurer Lösung: VORLÄNDER, BLAU, WALLIS, *A.* **345**, 275; vgl. VORLÄNDER, *A.* **345**, 260. Gibt in wäßr.-alkal. Lösung mit Sauerstoff bei Gegenwart von Kupferpulver Glyoxylsäure und salpetrige Säure (W. TRAUBE, SCHÖNEWALD, *B.* **39**, 184). Bei der Einw. einer äquimolekularen Menge von Natriumhypochlorit auf Glycin in Wasser unter Kühlung entsteht eine Lösung des Natriumsalzes von N-Chlor-glycin, welche sich beim Erwärmen unter Bildung von Formaldehyd, NH_3, CO_2 und NaCl zersetzt (LANGHELD, *B.* **42**, 2367). Einw. von alkal. Bromlösung: JOLLES, *H.* **31**, 391. — Durch Einw. von salpetriger Säure auf die wäßr. Lösung von Glycin entsteht Glykolsäure (SSOKOLOW, STRECKER, *A.* **80**, 41); behandelt man Glycin in konz. Salzsäure mit Natriumnitrit, so entsteht Chloressigsäure (JOCHEM, *H.* **31**, 123). Trägt man Glycin in flüssiges Nitrosylchlorid ein und läßt mehrere Stunden bei gewöhnlicher Temp. stehen, so bildet sich Chloressigsäure (TILDEN, FORSTER, *Soc.* **67**, 491). — Beim Erhitzen von Glycin im Chlorwasserstoffstrome entsteht etwas Glycinanhydrid (Dioxopiperazin) (CURTIUS, GÖBEL, *J. pr.* [2] **37**, 176). Glycin wird von konz. Jodwasserstoffsäure bei 220° in NH_3 und Essigsäure zerlegt (KWISDA, *M.* **12**, 420; vgl. KRAUT, HARTMANN, *A.* **133**, 101). — Gibt beim Erhitzen mit absol.-alkoh. Ammoniak auf 155—165° geringe Mengen Glycinamid (HEINTZ, *A.* **150**, 67). Liefert bei der Destillation mit Kaliumhydroxyd Ammoniak (CAHOURS, *A.* **109**, 29); bei längerem Kochen von Glycin mit konz. Kalilauge wird nur wenig NH_3 abgespalten (JOLLES, *H.* **31**, 389; vgl. HORSFORD, *A.* **60**, 13). Bei der Destillation mit wasserfreiem Baryt entsteht Methylamin neben NH_3 (CAHOURS, *A.* **109**, 29); beim Erhitzen mit Barytwasser auf 250° entsteht nur NH_3 (KRAUT, HARTMANN, *A.* **133**, 100).

Bei der Reaktion zwischen Glycin und Methyljodid in methylalkoholischem Alkali entsteht Betain (S. 346) (GRIESS, *B.* **8**, 1406). Aus Glycinsilber und Methyljodid werden neben anderen Produkten Betain und der Methylester $(CH_3)_3NI\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ erhalten (KRAUT, *A.* **182**, 180). Beim Erhitzen von Glycin mit Äthyljodid und absol. Alkohol in geschlossenem Rohr auf 115—120° entsteht Glycin-äthylester (SCHILLING, *A.* **127**, 98; KRAUT, HARTMANN, *A.* **133**, 103; KRAUT, *A.* **177**, 269; **182**, 179). Aus Glycinsilber und nicht überschüssigem Äthyljodid wird Diäthylaminoessigsäure-äthylester $(C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ gebildet; mit überschüssigem Äthyljodid entsteht $(C_2H_5)_3NI\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (KRAUT, *A.* **182**, 173, 177). — Herstellung eines peptonähnlichen Prod. aus Glycin und Phenol durch Behandlung mit Phosphoroxychlorid oder ähnlichen Kondensationsmitteln: LILIENFELD, D. R. P. 112975; *C.* **1900** II, 511. — Glycin kondensiert sich mit Benzaldehyd in verd. alkoh. Lösung bei Gegenwart von Alkali unter Bildung der Natriumsalze zweier diastereoisomerer β-Oxy-α-benzalamino-β-phenyl-propionsäuren $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(N:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1911) und zweier diastereoisomerer α-Oxy-α'-benzalamino-dibenzyle $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(N:CH\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1859); analog verläuft die Reaktion mit o-Methoxy-benzaldehyd (ERLENMEYER jun., *A.* **284**, 36; **307**, 79; **337**, 212, 222). Beim Erhitzen von Glycin mit Benzaldehyd auf 130° entsteht Benzylamin (CURTIUS, LEDERER, *B.* **19**, 2462; E. jun., *A.* **307**, 94). — Aus Glycin und wasserfreier Ameisensäure bei 100° entsteht Formylglycin $OHC\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (E. FISCHER, WARBURG, *B.* **38**, 3999). Beim Schütteln von fein verteiltem Glycin mit Acetylchlorid und PCl_5 entsteht salzsaures Glycylchlorid (E. FISCHER, *B.* **38**, 2916). Glycinsilber liefert beim Kochen mit Acetylchlorid in Äther oder Benzol Acetylglycin (KRAUT, HARTMANN, *A.* **133**, 105; CURTIUS, *B.* **17**, 1665). Beim Kochen von Glycin mit Essigsäureanhydrid in Benzol (CURTIUS, *B.* **17**, 1664) oder ohne Lösungsmittel (RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] **52**, 438) entsteht Acetylglycin. Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Glycinsilber entstehen Hippursäure $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Syst. No. 920), Hippurylglycin $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Syst. No. 920) und Benzoylpentaglycylglycin $C_6H_5\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Syst. No. 920) (CURTIUS, *J. pr.* [2] **24**, 239; CU., BENRATH, *B.* **37**, 1279). Glycin gibt, mit Oxalester und wässerigem Alkali geschüttelt, Oxamid-N.N'-diessigsäure $HO_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (S. 358) (KERP, UNGER, *B.* **30**, 579). Aus Glycinkalium und Oxamäthan $H_2N\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ in wäßr. Lösung bildet sich das Kaliumsalz der Oxamid-N-essigsäure $H_2N\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (K., U., *B.* **30**, 581). Beim Schmelzen von 1 Tl. Glycin mit 2 Tln. Phthalsäureanhydrid erhält man

Phthalylglycin $C_6H_4<{CO \atop CO}>N\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Syst. No. 3214) (DRECHSEL, *J. pr.* [2] **27**, 418; REESE, *A.* **242**, 1). Beim Schütteln einer mit CO_2 gesättigten wäßr. Glycinlösung mit Kalkmilch (SIEGFRIED, *H.* **44**, 90) oder beim Einleiten von CO_2 in eine Lösung von Glycin in Barytwasser (S., *B.* **39**, 398) entsteht das Calcium- bezw. Bariumsalz der Glycin-N-carbonsäure $HO_2C\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (S., NEUMANN, *H.* **54**, 431). Aus Glycin und Chlorameisensäureäthylester in alkal. Lösung entsteht N-Carbäthoxy-glycin $C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (E. FISCHER, OTTO, *B.* **36**, 2108). Beim Erwärmen von schwefelsaurem Glycin mit etwas überschüssigem Kaliumcyanat in wäßr. Lösung entsteht Hydantoinsäure $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (WISLICENUS, *A.* **165**, 103). Erwärmt man Glycin mit Kaliumcyanat in wäßr. Lösung und säuert mit Salzsäure an, so resultiert Hydantoinsäure; dampft man das Einwirkungsprodukt von Kaliumcyanat auf Glycin mit 25%iger Salzsäure zur Trockne, so erhält man Hydantoin ${H_2C\cdot NH \atop OC\cdot NH}>CO$ (Syst. No. 3587) (ANDREASCH, *M.* **23**, 810). Beim Erhitzen von Glycin mit Harnstoff (in trocknem Zustande) auf 120—125° (HEINTZ, *A.* **133**, 70; GRIESS, *B.* **2**, 106), beim Kochen mit einer wäßr. Harnstofflösung (LIPPICH, *B.* **41**, 2980) oder mit Harnstoff und Barytwasser (BAUMANN, HOPPE-SEYLER, *B.* **7**, 37; LIPPICH, *B.* **41**, 2958) entsteht Hydantoinsäure. Beim Stehenlassen einer wäßr. mit etwas NH_3 versetzten Lösung von Glycin und Cyanamid (STRECKER, *J.* **1861**, 530) oder beim Erhitzen von Glycin mit kohlensaurem Guanidin in wäßr. Lösung (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] **17**, 477) entsteht Guanidinoessigsäure $H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Durch Erhitzen von Glycin in alkal. Lösung mit Methylsenföl in Alkohol und Kochen des Reaktionsproduktes mit Salzsäure erhält man Methylthiohydantoin ${H_2C - NH \atop OC\cdot N(CH_3)}>CS$ (Syst. No. 3587) (MARCKWALD, NEUMARK, STELZNER, *B.* **24**, 3285).

Physiologisches Verhalten.

Über das Schicksal des Glycins im Tierkörper vgl.: SCHULTZEN, NENCKI, *B.* **2**, 569; SALKOWSKI, *H.* **4**, 57, 100; SALASKIN, *H.* **25**, 136; ABDERHALDEN, BERGELL, *H.* **39**, 10; SALASKIN, KOWALEWSKI, *H.* **42**, 410; STOLTE, *B. Ph. P.* **5**, 19; LANG, *B. Ph. P.* **5**, 341; EMBDEN, SALOMON, *B. Ph. P.* **6**, 67; ABDERHALDEN, TERUUCHI, *H.* **47**, 165; FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **11**, 154; JASTROWITZ, *A. Pth.* **59**, 471; vgl. auch ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon [Berlin 1911], Bd. IV, S. 400 ff. Glycin ist ein guter Nährstoff für Schimmelpilze (CZAPEK, *B. Ph. P.* **1**, 548; **3**, 58; EMMERLING, *B.* **35**, 2289). — Bei der ammoniakalischen Gärung von Glycin in Gegenwart von Bierhefe entstehen NH_3, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure (EFFRONT, *C.* **1909** I, 1663). Glycin wird durch Blumenerde oder das in ihr enthaltene Buttersäurebacterium in NH_3 und flüchtige Fettsäuren, vor allem in Essigsäure, zerlegt (EFFRONT, *C. r.* **148**, 238). Bei der Zers. durch Bacillus putrificus entsteht Essigsäure (BRASCH, *Bio. Z.* **22**, 408). Vergärung durch Bac. proteus vulgaris: NAWIASKY, *C.* **1908** II, 340.

Analytisches.

Reaktionen: Glycin färbt sich in wäßr. Lösung mit wenig $FeCl_3$-Lösung blutrot, mit wenigen Tropfen Kupfersulfat oder Kupferchlorid intensiv blau. Löst Kupferoxyd in alkal. Flüssigkeit. Reduziert Mercuronitrat-Lösung langsam in der Kälte, rascher in der Wärme (HOFMEISTER, *A.* **189**, 12; vgl. ENGEL, *Fr.* **15**, 344).

Für *Nachweis, Trennung von anderen Aminosäuren und Bestimmung* des Glycins sind empfohlen worden:

Überführung in das Silbersalz: KUTSCHER, *C.* **1902** II, 190;

Überführung in das Nickelsalz: ORLOW, *C.* **1897** II, 193;

Fällung durch Phosphorwolframsäure: SÖRENSEN, *C.* **1905** II, 399; LEVENE, BEATTY, *H.* **47**, 149; BARBER, *M.* **27**, 389;

Überführung in das Pikrat: LEVENE, *C.* **1906** I, 1779;

Überführung in salzsauren Glycinäthylester: E. FISCHER, *H.* **35**, 229; *B.* **39**, 589;

Überführung in Hippursäure durch Behandlung mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung: CH. S. FISCHER, *H.* **19**, 164; SPIRO, *H.* **28**, 174;

Überführung in glycin-N-carbonsaures Barium durch Einleiten von Kohlendioxyd in die barytalkalische Lösung: SIEGFRIED, *B.* **39**, 397;

Überführung in α-Naphthyl-hydantoinsäure $C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ durch Einw. von α-Naphthyl-isocyanat auf die alkalische Lösung: NEUBERG, MANASSE, *B.* **38**, 2362;

Überführung in Nitrotoluolsulfonyl-glycin $CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ durch Einw. von Nitrotoluolsulfonsäurechlorid $(CH_3)^1C_6H_3(NO_2)^4(SO_2Cl)^2$ (Syst. No. 1521) auf die alkal. Lösung: SIEGFRIED, *H.* **43**, 68;

Überführung in β-Naphthalin-sulfonyl-glycin $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ durch Einw. von β-Naphthalin-sulfonsäurechlorid in alkal. Lösung: E. FISCHER, BERGELL, *B.* **35**, 3779; ABDERHALDEN, GUGGENHEIM, *H.* **59**, 29. Anwendung dieses Verfahrens auf Harn: IGNATOWSKI, *H.* **42**, 383; FORSSNER, *H.* **47**, 15; ABDERHALDEN, SCHITTENHELM, *H.* **47**, 342.

Bestimmung des Glycins durch Titration mit Alkali nach Bindung seiner Aminogruppe an Formaldehyd: H. SCHIFF, *A.* **319**, 60; SÖRENSEN, *Bio. Z.* **7**, 49, 69; MALFATTI, *H.* **61**, 499; HENRIQUES, SÖRENSEN, *H.* **63**, 30; FREY, GIGON, *Bio. Z.* **22**, 309; YOSHIDA, *Bio. Z.* **23**, 239.

Nachweis von Glycin durch Umwandlung in Glykolsäure (mittels Silbernitrits) und Erzeugung von Formaldehyd durch Behandlung des glykolsauren Silbers mit Jod: HERZOG *A.* **351**, 264; *C.* **1907** I, 762.

Näheres über die Isolierung von Glycin aus den Eiweißspaltungsprodukten s. bei ABDERHALDEN in OPPENHEIMERS Handbuch der Biochemie, I. Bd. [Jena 1909], S. 357 ff. und ABDERHALDEN, Handbuch der Biochemischen Arbeitsmethoden. II. Bd. [Berlin, Wien 1910], S. 472 ff.

Verbindungen des Glycins mit Basen.

$Cu(C_2H_4O_2N)_2 + H_2O$. Zur Konstitution vgl.: BRUNI, FORNARA, *R. A. L.* [5] **13** II, 27; *G.* **34** II, 519; *Z. El. Ch.* **11**, 93; LEY, *Z. El. Ch.* **10**, 954; *B.* **42**, 365; LEY, KRAFFT, *B.* **40**, 699; TSCHUGAJEW, *J. pr.* [2] **75**, 162. *B.* Durch Kochen von Glycin in wäßr. Lösung mit Kupferhydroxyd (BOUSSINGAULT, *A. ch.* [3] **1**, 261; *A.* **39**, 307; HORSFORD, *A.* **60**, 33). Durch Versetzen einer wäßr. Glycinlösung mit der berechneten Menge Natronlauge und dann mit Kupfersulfatlösung (COHN, *B.* **27**, 2729). Blaue Nadeln (aus heißem Wasser); beim Kochen derselben mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Wasser erhält man das Salz in blauvioletten Blättchen (MAUTHNER, SUIDA, *M.* **11**, 375; vgl. LEY, WIEGNER, *Z. El. Ch.* **11**, 586 Anm.). Verliert das Krystallwasser bei 130° (SKRAUP, HECKEL, *M.* **26**, 1355). 1 Tl. Salz löst sich bei 15° in 173,8 Tln. Wasser (LJUBAWIN, Ж. **14**, 285). Ist in wäßr. Lösung elektrolytisch sehr wenig dissoziiert (LEY, *Z. El. Ch.* **10**, 954). Wird aus konz. wäßr. Lösung durch Alkohol gefällt (HORSFORD, *A.* **60**, 33). Löst sich in Alkalien (vgl. dazu HOFMEISTER, *A.* **189**, 34). Umwandlung in das Komplexsalz $Cu(C_2H_4O_2N)_2 + 2NH_3$: LEY, WIEGNER, *Z. El. Ch.* **11**, 585. — $AgC_2H_4O_2N$. *B.* Man übergießt 38 g frisch gefälltes Ag_2O mit einer konz. wäßr. Lösung von 100 g Glycin, erhitzt die Lösung einige Zeit nahe zum Sieden, filtriert siedend heiß, läßt das Filtrat eine Stunde lang unter Kühlung im Dunkeln stehen und gießt dann die Lösung von den Krystallen des abgeschiedenen Glycinsilbers ab; man wäscht das Salz mit kaltem Wasser und trocknet es bei 70° (CURTIUS, *J. pr.* [2] **26**, 165; vgl. BOUSSINGAULT, *A.* **39**, 305; HORSFORD, *A.* **60**, 36; KRAUT, HARTMANN, *A.* **133**, 101; HEINTZ, *A.* **145**, 217; KRAUT, *A.* **182**, 173; SCHOLL, SCHÖFER, *B.* **34**, 877). Man gibt zu einer wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Glycin etwas mehr als 1 Mol.-Gew. konz. $AgNO_3$-Lösung und dann klares kaltgesättigtes Barytwasser, wobei Silberoxyd vorübergehend niedergeschlagen und wieder gelöst wird, während Glycinsilber krystallinisch ausfällt (KUTSCHER, *C.* **1902** II, 190). Weiße Krystalle. Sehr wenig löslich in Wasser (geeignet zur Identifizierung des Glycins (KU.). — $Mg(C_2H_4O_2N)_2 + 2H_2O$. Krystalle. Verliert das Wasser bei 110° oder über Schwefelsäure (KRAUT, *A.* **266**, 303). — $Ca(C_2H_4O_2N)_2 + H_2O$. Krystalle. Verliert bei 110° alles Wasser. Löst sich klar in Wasser zu einer alkal. Flüssigkeit, die sich beim Erwärmen trübt (KRAUT, *A.* **266**, 302). — $Sr(C_2H_4O_2N)_2 + 1^1/_2 H_2O$. Krystalle (KR., *A.* **266**, 302). — $Ba(C_2H_4O_2N)_2 + 4H_2O$. Seideglänzende Schuppen (KR., *A.* **266**, 299). — $Zn(C_2H_4O_2N)_2 + H_2O$. Blätter (DESSAIGNES, *A. ch.* [3] **34**, 148; *A.* **82**, 236). Die Lösung des Salzes in kaltem Wasser scheidet bei 65—70° ZnO ab (CURTIUS, *J. pr.* [2] **26**, 162). — $Cd(C_2H_4O_2N)_2 + H_2O$ (DESSAIGNES, *A. ch.* [3] **34**, 148; *A.* **82**, 236). — $Hg(C_2H_4O_2N)_2 + H_2O$. Kleine Krystalle (DESSAIGNES, *A. ch.* [3] **34**, 147; *A.* **82**, 235). Reagiert in wäßr. Lösung deutlich alkalisch (LEY, KISSEL, *B.* **32**, 1360). Elektrische Leitfähigkeit: L., K. — $Pb(C_2H_4O_2N)_2 + H_2O$. Prismen (BOUSSINGAULT, *A.* **39**, 308; HORSFORD, *A.* **60**, 2, 35). — $Co(C_2H_4O_2N)_3$. Tritt in 2 stereoisomeren Formen auf (LEY, WINKLER, *B.* **42**, 3895). a) Violette Form, α-Form $Co(C_2H_4O_2N)_3 + 2H_2O$. *B.* Entsteht neben der β-Form beim Kochen von Glycin in Wasser mit überschüssigem Kobaltihydroxyd. Pleochroitische (blauviolett und rotviolett) Krystalle (aus warmem Wasser); größere Krystalle erscheinen fast schwarz. Verliert das Wasser im Vakuum über P_2O_5 nach mehreren Stunden. 1 l der bei 25° gesättigten Lösung enthält 9,33 g des wasserhaltigen Salzes. Lichtabsorption: L., W., *B.* **42**, 3897. b) Rote Form, β-Form $Co(C_2H_4O_2N)_3 + H_2O$. *B.* s. bei der α-Form. Blaßrote, nadelförmige, sehr kleine Krystalle. Verliert das Wasser im Vakuum über P_2O_5 erst im Verlauf mehrerer Tage. Unterscheidet sich in der Dichte von der α-Form. Schwer löslich in heißem und kaltem Wasser. 1 l der bei 25° gesättigten Lösung enthält 0,199 g des wasserhaltigen Salzes. Lichtabsorption: L., W., *B.* **42**, 3897. — $Ni(C_2H_4O_2N)_2 + 2H_2O$. Blaue Krystalle. Verliert bei 150° das Krystallwasser unter Grünfärbung (BRUNI, FORNARA, *R. A. L.* [5] **13** II, 27; *G.* **34** II, 521). 100 Tle wäßr. Lösung von gewöhnlicher

Temp. enthalten 3,35 g wasserfreies Salz (ORLOW, *C.* **1897** II, 193). Leicht löslich in heißem Wasser (O.). — $Pd(C_2H_4O_2N)_2$. Hellgelbliche lange Nadeln. In kaltem Wasser schwer löslich (DRECHSEL, *J. pr.* [2] **20**, 475).

Glycin-harnstoff $C_2H_5O_2N + CH_4ON_2$. Große Krystalle (MATIGNON, *Bl.* [3] **11**, 575).

Verbindungen des Glycins mit Säuren.

$2C_2H_5O_2N + HCl$. *B.* Wird aus der alkoh. Lösung von $C_2H_5O_2N + HCl$ beim Einleiten von NH_3 ausgefällt (KRAUT, HARTMANN, *A.* **133**, 101). Säulen (HORSFORD, *A.* **60**, 16). — $C_2H_5O_2N + HCl$. *Darst.* aus Hippursäure s. S. 335—336. Zerfließliche Krystalle. Rhombisch bisphenoidisch (SCHABUS, *J.* **1854**, 676; BARKER, *Soc.* **91**, 157; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 99). Wenig löslich in absol. Alkohol (Ho., *A.* **60**, 15). — $2C_2H_5O_2N + H_2SO_4$. Prismen (Ho., *A.* **60**, 23). Rhombisch (NICKLÈS; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 99). — $2C_2H_5O_2N + HNO_3$. Krystalle (DESSAIGNES, *A.* **82**, 236). — $C_2H_5O_2N + HNO_3$. Tafeln oder Nadeln (Ho., *A.* **60**, 26). Rhombisch bipyramidal (LOSCHMIDT, *J.* **1865**, 349; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 99). Schmilzt unter Gasentwicklung gegen 145° (FRANCHIMONT, *R.* **2**, 339). — $3C_2H_5O_2N + H_3PO_4 + 12WO_3 + 5$ bis $6H_2O$. Wetzsteinförmige Krystalle oder derbe Prismen (BARBER, *M.* **27**, 389).

Önantholschwefligsaures Salz $C_2H_5O_2N + CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot O\cdot SO_2H$. *B.* Durch Eintragen von Önanthol in eine mit SO_2 gesättigte, wäßr. Glycinlösung (SCHIFF, *A.* **210**, 125). Sirup, der langsam im Exsiccator erstarrt. Äußerst löslich in Wasser, wenig in Alkohol, unlöslich in Äther. Wird durch Säuren und Alkalien in seine Bestandteile zerlegt. — Acetat $C_2H_5O_2N + C_2H_4O_2 + {}^1/_2H_2O$. Krystalle (HORSFORD, *A.* **60**, 28). — Oxalat $2C_2H_5O_2N + C_2H_2O_4$. Krystalle (Ho., *A.* **60**, 28). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

Verbindungen des Glycins mit Salzen.

$C_2H_5O_2N + KCl$. Hygroskopische Nadeln (HORSFORD, *A.* **60**, 31). — $2C_2H_5O_2N + KHSO_3$. Prismen (H., *A.* **60**, 38). — $C_2H_5O_2N + KNO_3$. Krystalle (BOUSSINGAULT, *A.* **39**, 310; H., *A.* **60**, 37). — $Cu(C_2H_4O_2N)_2 + CuCl_2 + 2H_2O$ (KRAUT, *A.* **266**, 308; BALBIANO, TRASCIATTI, *B.* **33**, 2325). — $Cu(C_2H_4O_2N)_2 + Cu(NO_3)_2 + 2H_2O$. Blaue Nadeln. Verpufft über 160° (BOUSS.). — Über komplexes Kupferglycinsulfat vgl. BARKER, *Chem. N.* **97**, 37, 51; *El. Ch. Z.* **15**, 81, 103, 125, 144. — $C_2H_5O_2N + AgNO_3$. Nadeln (BOUSS., *A.* **39**, 309; H., *A.* **60**, 36). — $2C_2H_5O_2N + BaCl_2$. Prismen. Löslich in Wasser (H., *A.* **60**, 31). — Verbindung von Glycinzink mit glykolsaurem Zink $Zn(C_2H_4O_2N)_2 + Zn(C_2H_3O_3)_2 + 4H_2O$. Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser. Beim Kochen der wäßr. Lösung wird ZnO ausgeschieden (KRAUT, *A.* **266**, 304). — $2C_2H_5O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Prismen (CAHOURS, *A.* **103**, 89).

Verbindung des Glycins mit kohlensaurem Guanidin $C_2H_5O_2N + (CH_6N_3)_2CO_3 + H_2O$. Tafeln (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] **17**, 480).

Umwandlungsprodukt des Glycins von unbekannter Konstitution.

Polymeres Glycinanhydrid $(C_2H_3ON)_x$. *B.* Neben Dioxopiperazin (Syst. No. 3587) durch Erhitzen von Glycin in Glycerin auf 150—170° (BALBIANO, TRASCIATTI, *B.* **33**, 2323; B., *B.* **34**, 1502; *G.* **32** I, 410). — Gelbliches Pulver. Unlöslich in Alkohol und Wasser. Verkohlt über 250°, ohne zu schmelzen. Wird von Wasser bei 160—170°, von Säuren bei 100—110° in Glycin übergeführt.

Derivate des Glycins, welche lediglich durch Veränderung der Carboxylfunktion entstanden sind.

Aminoessigsäure-methylester, Glycinmethylester $C_3H_7O_2N = H_2N\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht, wenn man trocknen Chlorwasserstoff in ein auf dem Wasserbade erwärmtes Gemisch von 100 g salzsaurem Glycin und $^1/_2$ l absol. Methylalkohol leitet, bis Lösung erfolgt (CURTIUS, GÖBEL, *J. pr.* [2] **37**, 159). Zur Gewinnung des freien Methylesters schüttelt man 50 g des reinen salzsauren Salzes mit 45,5 g Ag_2O und 300 g absol. Äther, trocknet die filtrierte Lösung über BaO und destilliert im Vakuum (C., G., *J. pr.* [2] **37**, 165). — Flüssig. Kp_{50}: 54°; Kp_{760}: ca. 130° (Zers.) (C., G.). Affinitätsmessungen: JOHNSTON, *C.* **1906** II, 1006; *Ph. Ch.* **57**, 568. Zieht aus der Luft CO_2 an (C., G.). — Polymerisiert sich im zugeschmolzenen Rohr nach einigen Tagen zu einer festen weißen Masse (C., G.). Liefert bei der Destillation mit wasserfreier Soda Äthylamin neben viel NH_3 (C., G.). — $C_3H_7O_2N + HCl$. Krystalle (aus Methylalkohol). F: 175° (C., G.), 175—176° (J.). Leicht löslich in Alkohol (C., G.).

Aminoessigsäure-äthylester, Glycinäthylester $C_4H_9O_2N = H_2N\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von HCl in eine Suspension von salzsaurem Glycin in absol. Alkohol (CURTIUS, GÖBEL, *J. pr.* [2] **37**, 159). Aus Glycin, Äthyljodid und absol. Alkohol in geschlossenem Rohr bei 115—120° (SCHILLING, *A.* **127**, 98; KRAUT, HARTMANN, *A.* **133**, 103;

Kraut, *A.* 177, 269; **182**, 179). Entsteht auch bei der Reaktion zwischen Glycin, Methyljodid und Äthylalkohol (infolge einer Umsetzung des Methyljodids mit Äthylalkohol zu Äthyljodid und Methyläthyläther) (Kr., *A.* 177, 267; Busse, Kraut, *A.* 177, 272). Aus salzsaurem Glycylchlorid (S. 343) und absol. Alkohol (E. Fischer, *B.* **38**, 2916). Beim Kochen von 2 g Methylenamino-acetonitril $CH_2:N\cdot CH_2\cdot CN$ mit 50 ccm alkoh. Salzsäure (Jay, Curtius, *B.* **27**, 60). Beim Einleiten von HCl in die alkoh. Lösung eines Additionsproduktes aus chloressigsaurem Kalium und Hexamethylentetramin (Auger, *Bl.* [3] **21**, 6). Beim vorsichtigen Eintragen des aus Bromessigsäureäthylester und Hexamethylentetramin entstehenden Additionsproduktes (Bd. I, S. 589) in mit HBr gesättigten Alkohol (Locquin, *Bl.* [3] **23**, 662).

Darst. Man läßt eine Lösung von 10 kg Chloressigsäure in 5 l Wasser unter starkem Schütteln in 120 l 24%iges Ammoniak (D^{15}: 0,913) einfließen, verdampft die Lösung nach 24-stdg. Stehen, gibt 20 l konz. Salzsäure (D: 1,19) hinzu, dampft ein bis zur eintretenden Gelbfärbung und rührt während des Abkühlens fortwährend; man trocknet die abgeschiedenen weißen Körnchen 12 Stdn. lang bei 115°, pulvert heiß, trocknet nochmals bei 115°, bringt das so erhaltene Gemisch von salzsaurem Glycin und NH_4Cl in 40 l absol. Alkohol und leitet einen starken Strom trocknen Chlorwasserstoffs ein, filtriert noch heiß und läßt den salzsauren Glycinester (Ausbeute: 11 kg) krystallisieren (Hantzsch, Silberrad, *B.* **33**, 70; vgl. auch Hantzsch, Metcalf, *B.* **29**, 1681). — Zur Darst. aus Chloressigsäure und Hexamethylentetramin verfährt man zunächst, wie auf S. 335, Zeile 22—15 v. u., beschrieben; den rohen salzsauren Glycinester saugt man von NH_4Cl ab, überläßt im Vakuum über Schwefelsäure der Krystallisation und wäscht mit etwas absol. Alkohol (Auger, *Bl.* [3] **21**, 5; vgl. auch Locquin, *Bl.* [3] **23**, 662). — Man leitet in die siedende Suspension von 25 g Glycin in 80 ccm absol. Alkohol HCl, bis Auflösung erfolgt ist und bringt das sirupöse Reaktionsgemisch in eine Kältemischung (Harries, Weiss, *A.* **327**, 365). — Man kocht 68 g Methylenaminoacetonitril mit 500 ccm kaltgesättigter alkoh. Salzsäure und 870 ccm Alkohol 1 Stde. lang auf dem Wasserbade unter Rückfluß, filtriert die Lösung von ausgeschiedenem Ammoniumchlorid ab und läßt krystallisieren (Klages, *B.* **36**, 1508). — Man übergießt 500 g Abfälle der Mailänder grège (Rohseide) mit 2 l rauchender Salzsäure (D: 1,19), schüttelt öfters um, bis nach etwa einer Stunde die Fäden zerfallen sind, erwärmt unter Umschütteln auf dem Dampfbade, wobei unter Schäumen eine dunkelviolette Lösung entsteht, kocht diese 6 Stdn. lang am Rückflußkühler unter Zusatz von 1—2 Löffeln Tierkohle, filtriert die Flüssigkeit durch ein Koliertuch und verdampft unter 10—15 mm Druck bei 40—45° zu einem dicken Sirup, welchen man noch warm mit 3 l absol. Alkohol übergießt und mit einem kräftigen Strom trocknen Chlorwasserstoffs unter Schütteln sättigt, wobei vollständige Lösung erfolgen und der Alkohol ins Sieden geraten muß; man kühlt die dunkelbraune Flüssigkeit bei 0° ab und impft mit einem Kryställchen von salzsaurem Glycinester, wonach sich im Laufe von 12 Stdn. der größte Teil des salzsauren Glycinesters abscheidet, filtriert durch ein Koliertuch und wäscht die Krystallmasse mit wenig eiskaltem Alkohol. Die salzsaure alkoh. Lösung dampft man wieder unter geringem Druck bei 40—45° stark ein; verestert man dann mit 1½ l Alkohol und HCl und läßt die erkaltete Flüssigkeit nach dem Impfen bei 0° stehen, so scheidet sich nach 2 Tagen auch der Rest des salzsauren Esters ab (E. Fischer, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, 9. Aufl. [Braunschweig 1920], S. 97). — Darstellung des freien Glycinäthylesters aus seinem Hydrochlorid. Man übergießt 50 g salzsauren Glycinäthylester mit 25 ccm Wasser und überschichtet mit 100 ccm Äther, fügt unter starker äußerer Kühlung 40 ccm 33%iger Natronlauge hinzu, trägt trocknes gekörntes Kaliumcarbonat ein, bis ein dicker Brei entstanden ist, schüttelt um, gießt den Äther ab und äthert noch zweimal aus; die äther. Lösungen schüttelt man mehrere Stunden mit Kaliumcarbonat, dann mit BaO oder CaO, oder man läßt sie unter öfterem Schütteln etwa 10 Minuten mit Kaliumcarbonat und dann mehrere Stunden mit Natriumsulfat stehen; darauf verdampft man den Äther und fraktioniert den Rückstand (E. Fischer, *B.* **34**, 436; vgl. *Sitzungsber. Kgl. Preuß. Akad. Wiss. Berlin* **1900**, 1062; *C.* **1901** I, 169; *B.* **39**, 541; Anleitung zur Darst. organ. Präparate, 9. Aufl. [Braunschweig 1920], S. 95).

Eigenschaften. Öl von aminartigem, an frischen Cacao erinnerndem Geruch (Curtius, Göbel, *J. pr.* [2] **37**, 167). Wird bei —20° nicht fest (C., G.). Kp_{748}: 148—149° (geringe Zers.); Kp_{40}: 65° (unzersetzt) (C., G.); Kp_{18}: 56—58° (O. Schmidt, *B.* **38**, 203); Kp_{11}: 43—44° (E. Fischer, *B.* **34**, 437). D_4^{20}: 1,0275 (O. Schm.). Mischbar mit Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin (C., G.). n_α^{20}: 1,42183; n_D^{20}: 1,42417; n_β^{20}: 1,43182 (O. Schm.). — Bildet mit HCl weiße Nebel und zieht an der Luft CO_2 an (C., G.). Bestimmung der Hydrolyse des Hydrochlorids: Veley, *Soc.* **93**, 662.

Chemisches Verhalten. Bei der freiwilligen Zersetzung entsteht Triglycylglycinäthylester („Biuretbase") $H_2N\cdot CH_2\cdot[CO\cdot NH\cdot CH_2]_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (S. 377), in Gegenwart von Feuchtigkeit daneben Glycinanhydrid $\begin{matrix} H_2C\cdot NH\cdot CO \\ OC\cdot NH\cdot CH_2 \end{matrix}$ (Syst. No. 3587) (Curtius, *B.* **37**,

1285; vgl. C., *B.* **16**, 755; C., GÖBEL, *J. pr.* [2] **37**, 170). Bei der Destillation von Glycinäthylester hinterbleibt etwas Glycinanhydrid (C., *B.* **37**, 1289). Einw. von Quecksilberoxyd auf salzsauren Glycinäthylester: FINGER, *J. pr.* [2] **79**, 368. Bei der Reduktion von Glycinäthylester mit Natriumamalgam in schwach salzsaurer Lösung entsteht Aminoacetaldehyd (bezw. dessen Halbacetal $H_2N\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot O\cdot C_2H_5$) (NEUBERG, KANSKY, *B.* **41**, 959; *Bio. Z.* **20**, 451; E. FISCHER, *B.* **41**, 1021). Glycinäthylester gibt mit flüssigem Ammoniak im geschlossenen Rohr bei Zimmertemperatur Glycinamid neben Glycinanhydrid, Glycylglycinamid und anderen Produkten (KÖNIGS, MYLO, *B.* **41**, 4429). Auch bei der Einw. von alkoh. Ammoniak auf Glycinäthylester entsteht Glycinamid neben anderen Produkten (SCHENCK, *Ar.* **247**, 510). Mit Hydrazinhydrat wird Glycinhydrazid gebildet (CURTIUS, LEVY, *J. pr.* [2] **70**, 102). Die wäßr. Lösung des salzsauren Glycinäthylesters reagiert zunächst mit Natriumnitrit nicht, auf Zusatz von verd. Schwefelsäure aber sofort unter Ausscheidung von Diazoessigester (Syst. No. 3642) (CURTIUS, *J. pr.* [2] **38**, 401); als Nebenprodukt entsteht Azimethylendicarbonsäurediäthylester $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (?) (Bd. III, S. 602) (C., LANG, *J. pr.* [2] **44**, 564). Salzsaurer Glycinäthylester liefert bei der Destillation mit wasserfreier Soda Propylamin und CO_2; bei der Destillation mit Natronkalk tritt dagegen der Stickstoff vollständig als Ammoniak aus (CURTIUS, GÖBEL, *J. pr.* [2] **37**, 163). Glycinäthylester wird von konz. Mineralsäuren und von verd. wäßr. Alkalien schon in der Kälte verseift (C., G., *J. pr.* [2] **37**, 169). Beim Stehen der wäßr. Lösung des Glycinäthylesters erfolgt Spaltung in Alkohol und Glycinanhydrid (C., G., *J. pr.* [2] **37**, 171). — Beim Erhitzen mit Methylal $CH_2(O\cdot CH_3)_2$ und alkoh. Salzsäure entsteht die Verbindung $C_{17}H_{40}O_{13}N_4$ (S. 343) (KLAGES, *B.* **36**, 1509). Glycinäthylester liefert mit Acetylaceton die Verbindung $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (S. 353) (E. FISCHER, *B.* **34**, 438). Salzsaurer Glycinäthylester gibt in wäßr. Lösung mit einer äther. Lösung von Acetaldehyd und einer wäßr. Cyankaliumlösung ein Reaktionsprodukt, das beim Verseifen mit Salzsäure die Säure $HO_2C\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (S. 398) liefert (STADNIKOW, *B.* **40**, 4351; Ж. **39**, 1581; *C.* **1908** I, 1534); mit KCN und Benzaldehyd in Äther entsteht die Verbindung $C_6H_5\cdot CH(CN)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + HCl$ (Syst. No. 1905) (STADNIKOW, *B.* **41**, 4364; Ж. **40**, 1639; *C.* **1909** I, 370). Glycinäthylester vereinigt sich mit Chloressigester zu N-Chloracetyl-glycin-äthylester (DIELS, HEINTZEL, *B.* **38**, 299); analog verläuft die Reaktion mit Cyanessigester (D., H.). Mit Fumarsäurechlorid in Äther entsteht Fumaryldiglycin-diäthylester $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (S. 358) (E. FISCHER, KÖNIGS, *B.* **37**, 4594). Salzsaurer Glycinester gibt beim Kochen mit Oxalsäure-äthylester-chlorid $ClOC\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ in Benzol den Diäthylester der Oxamidsäure-N-essigsäure $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (S. 358) (KERP, UNGER, *B.* **30**, 583). Glycinäthylester liefert in Benzollösung mit $COCl_2$ in Toluol bei gewöhnlicher Temp. die Verbindung $CO(NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (S. 362) (E. FISCHER, *B.* **34**, 440); bei der Einw. eines großen Überschusses von Phosgen auf salzsauren Glycinester in siedendem Toluol entsteht die Verbindung $OC:N\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (S. 365) (MOREL, *C. r.* **143**, 119). Aus Glycinester und Thiophosgen in äther. Lösung wurde die Verbindung $SC:N\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ erhalten (KLASON, *Ch. Z.* **14** Rep., 200; *C.* **1890** II, 344). Bei der Einw. von Schwefelkohlenstoff auf Glycinester in Äther bildet sich das Salz $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS_2H + H_2N\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (E. FISCHER, *B.* **34**, 441). Aus salzsaurem Glycinester und Kaliumcyanat entsteht Hydantoinsäureäthylester (KLASON; HARRIES, WEISS, *B.* **33**, 3418; *A.* **327**, 366). Beim Erhitzen des salzsauren Glycinesters in konz. alkoh. Lösung mit Kaliumrhodanid entsteht Thiohydantoinsäureäthylester $H_2N\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (HARRIES, WEISS, *A.* **327**, 356, 371); beim Erhitzen mit trocknem Kaliumrhodanid auf 140—150° entsteht Pseudothiohydantoin $SC\begin{matrix}\diagup NH\cdot CH_2\\ \diagdown NH\cdot CO\end{matrix}$ (Syst. No. 3587) (KLASON). Die Reaktion zwischen Glycinester und Methylmagnesiumjodid führt zu Aminotrimethylcarbinol (S. 292) (KRASSUSKI, *C. r.* **146**, 238; Ж. **40**, 170; *C.* **1908** II, 580). Die Reaktion mit Phenylmagnesiumbromid führt zu [Aminomethyl]-diphenyl-carbinol (Syst. No. 1859) (PAAL, WEIDENKAFF, *B.* **38**, 1686).

$C_4H_9O_2N + HCl$. Nadeln. F: 144° (CURTIUS, GÖBEL, *J. pr.* [2] **37**, 160). Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt (C., G.). Äußerst löslich in Wasser und Alkohol (C., G.). Gibt beim Schütteln mit Ag_2O in Äther den freien Äthylester, während kalte wäßr. Kalilauge Zerlegung in HCl, Alkohol und Glycin bewirkt (C., *B.* **16**, 754; **17**, 957 Anm.; C., G., *J. pr.* [2] **37**, 165). — $C_4H_9O_2N + HI$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. Reagiert sauer (SCHILLING, *A.* **127**, 99). — $C_4H_9O_2N + HNO_2$. *B.* Man suspendiert fein pulverisierten, getrockneten, salzsauren Glycinäthylester in absol. Äther, schüttelt mit 1 Mol.-Gew. $AgNO_2$, gießt dann den Äther ab, wäscht den Rückstand mit Äther und behandelt ihn hierauf mit kaltem absol. Alkohol; die alkoh. Lösung wird im Vakuum über H_2SO_4 verdunstet (C., *J. pr.* [2] **38**, 399). Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich gegen 40°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, löslich in Äther, Chloroform und Benzol. Zerfällt äußerst leicht in Diazoessigester (Syst. No. 3642) und Wasser. — Pikrat s. Syst. No. 523.

Säure $C_9H_{16}O_9N_4$ (bezw. $C_9H_{14}O_8N_4 + H_2O$). *B.* Durch Einw. von Wasser auf das Tetrakishydrochlorid des Esters $C_{17}H_{40}O_{13}N_4$ (s. u.) (KLAGES, *B.* **36**, 1509). — Krystalle. F: 229° (Zers.). Leicht löslich in Wasser; unlöslich in Alkohol, Äther. — Wird von salpetriger Säure in eine Säure $C_9H_{14}O_{12}N_4$ (s. u.) umgewandelt. Liefert mit alkoh. Salzsäure das Tetrakishydrochlorid des Esters $C_{17}H_{40}O_3N_4$ zurück. — $C_9H_{16}O_9N_4 + 4HCl$. F: 156°. — $Cu_2C_9H_{10}O_8N_4 + 2H_2O$. Lasurblaue Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Ester $C_{17}H_{40}O_{13}N_4$. *B.* Durch Erhitzen von Glycinäthylester-hydrochlorid mit Methylal $CH_2(O \cdot CH_3)_2$ und alkoh. Salzsäure (KLAGES, *B.* **36**, 1509). Durch Einw. alkoh. Salzsäure auf das dimolekulare Methylenamino-acetonitril (s. Bd. II, S. 89) in Gegenwart von Formaldehyd oder Methylal (K., *B.* **36**, 1508). — $C_{17}H_{40}O_{13}N_4 + 4HCl$. Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 235°. Reagiert nicht mit salpetriger Säure. Reduziert FEHLINGsche Lösung nicht. Kalte konz. Schwefelsäure spaltet HCl, heiße verd. Säure Formaldehyd ab. Wird von Wasser zu einer Säure $C_9H_{16}O_9N_4$ (s. o.) verseift.

Säure $C_9H_{14}O_{12}N_4$. *B.* Durch Einw. von salpetriger Säure auf die Säure $C_9H_{16}O_9N_4$ (s. o.) (KLAGES, *B.* **36**, 1510). — Derbe Krystalle. F: 149°. Löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig. Sehr wenig löslich in Äther; unlöslich in Benzol, Ligroin. Starke vierbasische Säure. — $Ag_4C_9H_{10}O_{12}N_4$. Graue Nadeln. — $Cu_2C_9H_{10}O_{12}N_4 + H_2O$. Derbe blaugrüne Krystalle. Ziemlich löslich in Wasser.

Aminoessigsäure-isoamylester, Glycinisoamylester $C_7H_{15}O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Isoamylalkohol, salzsaurem Glycin und Chlorwasserstoff (CURTIUS, GÖBEL, *J. pr.* [2] **37**, 160). — $C_7H_{15}O_2N + HCl$. Sirup. Gibt mit $NaNO_2$ Diazoessigsäureisoamylester (Syst. No. 3642).

Aminoessigsäure-allylester, Glycinallylester $C_5H_9O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Durchleiten von Chlorwasserstoff durch in Allylalkohol suspendiertes salzsaures Glycin (CURTIUS, GÖBEL, *J. pr.* [2] **37**, 160). — $C_5H_9O_2N + HCl$. F: 170—180°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

Aminoäthanoylchlorid, Aminoessigsäurechlorid, Aminoacetylchlorid, Glycylchlorid $C_2H_4ONCl = H_2N \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht, wenn man aus warmem Wasser durch Alkohol gefälltes und fein gepulvertes Glycin mit Acetylchlorid und PCl_5 schüttelt (E. FISCHER, *B.* **38**, 2915). — $C_2H_4ONCl + HCl$. Löst sich in Alkohol unter starker Erwärmung und Bildung des salzsauren Glycinäthylesters.

Aminoäthanamid, Aminoessigsäureamid, Aminoacetamid, Glycinamid $C_2H_6ON_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Chloressigester und alkoh. Ammoniak, neben den Amiden der Diglykolamidsäure $HN(CH_2 \cdot CO_2H)_2$ und Triglykolamidsäure $N(CH_2 \cdot CO_2H)_3$ (HEINTZ, *A.* **148**, 177, 190). Aus Chloracetamid und 30%igem wäßr. Ammoniak bei gewöhnlicher Temp. (SCHENCK, *Ar.* **247**, 508). In kleiner Menge beim Erhitzen von Glycin mit absol.-alkoh. Ammoniak in geschlossenem Rohr auf 155—165° (HEINTZ, *A.* **150**, 67). Aus Glycinäthylester und alkoh. Ammoniak, neben anderen Produkten (SCHENCK, *Ar.* **247**, 511). Aus Glycinäthylester und dem dreifachen Vol. verflüssigten Ammoniaks im geschlossenen Rohr bei Zimmertemp., neben Dioxopiperazin, Glycylglycinamid und anderen Produkten (KÖNIGS, MYLO, *B.* **41**, 4429). — *Darst.* Man läßt auf 26 g trocknen Glycinäthylester das dreifache Vol. flüssigen Ammoniaks 10 Tage lang in geschlossenem Rohr bei gewöhnlicher Temp. einwirken, wobei sich Krystalle von Dioxopiperazin abscheiden, verdunstet das Ammoniak, verreibt den mit Äther gewaschenen Rückstand mit viel trocknem Alkohol, kocht kurze Zeit, filtriert, wiederholt das Auslaugen mit Alkohol und verdampft die alkoh. Auszüge unter vermindertem Druck; man erwärmt den nach einigen Stunden krystallinisch erstarrenden Rückstand unter Schütteln mit viel Chloroform, gießt nach dem Erkalten vom Ungelösten ab, wiederholt dies mehrmals und dampft die Chloroformauszüge im Vakuum ein (KÖNIGS, MYLO, *B.* **41**, 4429).

Hygroskopische Nadeln (aus Chloroform) von kühlendem salmiakähnlichen Geschmack. F: 65—67° (korr.) (K., M.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Methylalkohol; löslich in Essigester, Aceton, heißem Chloroform; sehr wenig löslich in Äther, Petroläther, Benzol (K., M.). Reagiert stark alkalisch; zieht heftig CO_2 an (HEINTZ, *A.* **148**, 195, 198; K., M.). — Gibt mit $HgCl_2$ einen weißen voluminösen Niederschlag, löslich in der Hitze (K., M.). Gibt in verd. Schwefelsäure mit Phosphorwolframsäure eine weiße Fällung, die sich in der Wärme löst und beim Erkalten in Prismen auskrystallisiert (K., M.). Zerfällt beim Kochen mit Wasser, langsam auch schon in der Kälte, in NH_3 und Glycin (H., *A.* **148**, 197). Gibt violette Biuretreaktion (K., M.; SCHIFF, *A.* **319**, 301). — $C_2H_6ON_2 + HCl$. Nadeln. In Wasser sehr leicht löslich, wenig in Alkohol (H., *A.* **148**, 193). — $C_2H_6ON_2 + HCl + AuCl_3$. Derbe Nadeln. F: 197—198° (SCHENCK, *Ar.* **247**, 508). — $2C_2H_6ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Trikline Prismen. In Wasser leicht löslich, unlöslich in starkem Alkohol (H., *A.* **148**, 190).

Glycylaminoacetal $C_8H_{18}O_3N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man setzt Aminoacetal in absol. Äther mit Chloracetylchlorid um und erhitzt das erhaltene Chloracetylaminoacetal mit 25%igem wäßr. Ammoniak auf 100° oder läßt es mit verflüssigtem Ammoniak im geschlossenen Rohr 4 Tage stehen (E. FISCHER, *C.* **1908** II, 314; *B.* **41**, 2872). — Farblose Krystalle (aus Ligroin). Schmilzt bei ungefähr 45°. Ist hygroskopisch. Sehr leicht löslich in Wasser. Reagiert alkalisch. Gibt mit FEHLINGscher Lösung und starker Natronlauge eine farblose, in Wasser mit blauer Farbe lösliche Kupferverbindung. — $C_8H_{18}O_3N_2+HCl$. Farblose Blättchen (aus Essigester). F: gegen 119° (korr.) (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, löslich in Essigester, sehr wenig löslich in Benzol und Chloroform. Gibt beim Erhitzen mit Wasser auf 100° ein FEHLINGsche Lösung reduzierendes Produkt. — Saures Oxalat $C_8H_{18}O_3N_2+C_2H_2O_4$. Nädelchen (aus Alkohol). Wird gegen 140° dunkel. Schmilzt gegen 150° unter Schäumen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in heißem Alkohol. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

symm. Diaminodiacetamid, Diglycinamid $C_4H_9O_2N_3 = (H_2N\cdot CH_2\cdot CO)_2NH$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Schütteln von symm. Dichlordiacetamid mit 25%igem wäßr. Ammoniak (BERGELL, *H.* **51**, 209; B., FEIGL, *H.* **54**, 270). — Strahlige Krystallmasse. F: 138° (B.). Löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aceton und Äther (B.). — Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser und Alkohol (B.). Bei der Spaltung mit verd. Natronlauge entsteht die Säure $HN(CH_2\cdot CO_2H)_2$ (B., F., *H.* **55**, 173). — $C_4H_9O_2N_3 + HCl$. Krystalle (aus Wasser + Alkohol). F: 234—238° (B.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — $2C_4H_9O_2N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Prismatische Blättchen (aus Wasser) (B., F., *H.* **54**, 270).

Aminoacetiminoäthyläther, Glycin-iminoäthyläther $C_4H_{10}ON_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Das Bishydrochlorid entsteht bei der Einw. gesättigter alkoh. Salzsäure auf salzsaures Aminoacetonitril oder auf dimolekulares Methylenaminoacetonitril (Bd. II, S. 89) (CURTIUS, *B.* **31**, 2490). — $C_4H_{10}ON_2+2HCl$. Flimmernde zerfließliche Blättchen. In kaltem Wasser unter Erwärmung löslich, ziemlich leicht in Alkohol, unlöslich in Äther. Wird bei 165° gelbgrau und schmilzt — je nach der Erwärmungsgeschwindigkeit — zwischen 170° und 188° unter Zers. Bei der Einw. von salpetriger Säure entsteht Diazoessigester (Syst. No. 3642).

Aminoäthannitril, Aminoessigsäurenitril, Aminoacetonitril, Glycinnitril $C_2H_4N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Durch Einw. der berechneten Menge alkoh. n-Salzsäure bei gewöhnlicher Temp. (JAY, CURTIUS, *B.* **27**, 60; C., *B.* **31**, 2490), oder durch Einw. alkoh. Schwefelsäure auf dimolekulares Methylenaminoacetonitril $C_6H_8N_4$ (Bd. II, S. 89) (KLAGES, *B.* **36**, 1511). Aus Glykolsäurenitril und 30%igem wäßr. Ammoniak (ESCHWEILER, *A.* **278**, 236) oder bei 0° gesättigtem alkoh. Ammoniak (KLAGES, *J. pr.* [2] **65**, 189). — Schwach gefärbtes Öl. Kp_{15}: 58° (partielle Zers.) (KL., *J. pr.* [2] **65**, 190). Neutralisationswärme: DELÉPINE, *Bl.* [3] **29**, 1197. — Beim Erwärmen mit Salzsäure entstehen salzsaures Glycin und NH_4Cl (J., C., *B.* **27**, 60). Bei der Einw. von salpetriger Säure auf salzsaures Glycinnitril in kalter wäßr. Lösung entsteht langsam Diazoacetonitril (Syst. No. 3642) (C.). Glycinnitril geht beim Stehen mit gesättigter alkoh. Salzsäure in das Bishydrochlorid des Glyciniminoäthyläthers über (C.). Aus salzsaurem Glycinnitril und Kaliumcyanat entsteht Hydantoinsäurenitril (KL., *J. pr.* [2] **65**, 190; BAILEY, *Am.* **28**, 391). Aus salzsaurem Glycinnitril und Anilin läßt sich Anilinoacetonitril (Syst. No. 1646) gewinnen (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 142559; *C.* **1903** II, 81). — $C_2H_4N_2 + HCl$. Krystalle (aus Alkohol), die sich bei etwa 135° rötlich, bei 155° rotbraun färben und bei 165° unter Zers. schmelzen (C.; KL., *J. pr.* [2] **65**, 190). Hygroskopisch; schwer löslich in Alkohol und Äther (C.). — $2C_2H_4N_2 + H_2SO_4$. Flache Prismen (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 165° (KL., *B.* **36**, 1512). — $C_2H_4N_2 + H_2SO_4$. Blättchen. F: 101°. Leicht löslich in Wasser, ziemlich in Alkohol; unlöslich in Äther (KL., *B.* **36**, 1511). — Pikrat s. Syst. No. 523.

Aminoacethydroxamsäure, Glycinhydroxamsäure, N-Glycyl-hydroxylamin $C_2H_6O_2N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot OH$ bezw. $H_2N\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot OH$. *B.* Aus Aminoacetaldehyd und Benzolsulfhydroxamsäure $C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot OH$ (Syst. No. 1520) in alkal. Lösung (ANGELI, MARCHETTI, *R. A. L.* [5] **17** II, 365). — Pikrat s. Syst. No. 523.

Aminoessigsäurehydrazid, Aminoacethydrazid, Glycinhydrazid, Glycylhydrazin $C_2H_7ON_3 = H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus Hydrazinhydrat und Glycinäthylester (CURTIUS, LEVY, *J. pr.* [2] **70**, 102). — Sehr hygroskopische, radialkrystallinische, durchscheinende Gebilde. Schmilzt unscharf bei 80—85°. Zersetzt sich bei 150° unter Gasentwicklung. Ziemlich leicht löslich in Chloroform, schwer in warmem absol. Alkohol, fast unlöslich in Äther und Ligroin. Zieht aus der Luft CO_2 an. Die wäßr. Lösung reagiert alkalisch. — Zeigt die Biuretreaktion. Reduziert FEHLINGsche Lösung. Gibt mit Sublimatlösung einen körnigen weißen, in verdünnten Säuren löslichen Niederschlag. — $C_2H_7ON_3 + 2HCl$.

Nädelchen (aus heißem absol. Alkohol). F: 200—201°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol; unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol und Aceton.

Acetessigsäure-äthylester-glycylhydrazon $C_8H_{15}O_3N_3 = H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Glycinhydrazid mit Acetessigester auf dem Wasserbade (C., L., *J. pr.* [2] **70**, 105). — Gelbgraues Pulver. Beginnt bei ca. 280°, sich zu zersetzen; schmilzt bei ca. 290°. Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln; löslich in warmer verd. Essigsäure unter Zers.

Derivate des Glycins, welche durch Veränderung der Aminfunktion (bezw. durch Veränderung der Aminfunktion und der Carboxylfunktion) entstanden sind.

a) Derivate, welche durch Kuppelung der Aminogruppe mit Oxyverbindungen hervorgehen.

Methylaminoessigsäure, Methylglycin, Sarkosin $C_3H_7O_2N = CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Kreatin (LIEBIG, *A.* **62**, 310) oder Kaffein (ROSENGARTEN, STRECKER, *A.* **157**, 1) mit Barytwasser. Aus Chloressigester und konz. wäßr. Methylaminlösung bei 120—130° (VOLHARD, *A.* **123**, 261). Durch Verseifen des Methylaminoacetonitrils mit Barytwasser (DELÉPINE, *Bl.* [3] **29**, 1199). — *Darst.* Man erhitzt ein Gemisch aus 1 Tl. Kaffein und 5 Tln. $Ba(OH)_2$ mit wenig Wasser einige Tage lang mit überhitzten Wasserdämpfen (PAULMANN, *Ar.* **232**, 603). — Säulen (aus verd. Alkohol). Rhombisch bipyramidal (SCHMELCHER, *Z. Kr.* **20**, 116; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 100). F: 201—202° (P.), 210—215° (Zers.) (MYLIUS, *B.* **17**, 286). Äußerst löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol (LI.; V.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 401,2 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **44**, 380). Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 332. Hydrolyse des salzsauren Salzes: VELEY, *Soc.* **93**, 662. Messungen über die amphotere Natur: WINKELBLECH, *Ph. Ch.* **36**, 559; s. auch H. MEYER, *M.* **21**, 923. Eine alkal. Lösung von 1 Mol.-Gew. Sarkosin vermag $^1/_2$ Mol.-Gew. Kupferoxyd in Lösung zu halten (HOFMEISTER, *A.* **189**, 37). — Sarkosin geht beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt teils in „Sarkosinanhydrid" $CH_3\cdot N<{CH_2\cdot CO \atop CO\cdot CH_2}>N\cdot CH_3$ (Syst. No. 3587) über, teils zerfällt es in CO_2 und Dimethylamin (MYLIUS, *B.* **17**, 286). Liefert bei längerem Kochen in Glycerin Methylamin und CO_2 (OECHSNER DE CONINCK, CHAUVENET, *C.* **1905** II, 117). Wird durch H_2O_2 und $FeSO_4$ zu Ameisensäure, Methylamin und wenig Glyoxylsäure oxydiert (DAKIN, *Journ. of Biol. Chem.* **1**, 273; *C.* **1906** I, 1779). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung entstehen Oxalsäure, Methylamin, NH_3 und CO_2 (PAULMANN, *Ar.* **232**, 616). Sarkosin gibt bei der Einw. der berechneten Menge von wäßr. Natriumhypochloritlösung in der Kälte eine Lösung des Natriumsalzes von N-Chlor-sarkosin, die sich beim Erwärmen unter Bildung von Formaldehyd, Methylamin und CO_2 zersetzt (LANGHELD, *B.* **42**, 2368). Bindung von Kohlendioxyd durch Sarkosin in Gegenwart von Kalkmilch: SIEGFRIED, NEUMANN, *H.* **54**, 431. Beim Durchleiten von Cyanchlorid durch geschmolzenes Sarkosin entstehen Methylhydantoin $\begin{matrix} CH_3\cdot N\cdot CH_2\cdot CO \\ OC\text{———}NH \end{matrix}$ (Syst. No. 3587) und Sarkosinanhydrid (J. TRAUBE, *B.* **15**, 2111). Methylhydantoin entsteht auch beim Schmelzen von Sarkosin mit Harnstoff (HUPPERT, *B.* **6**, 1278; HORBACZEWSKI, *M.* **8**, 586 Anm. 2). Beim Kochen von Sarkosin mit Harnstoff und Barytwasser entsteht Methylhydantoinsäure $H_2N\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (BAUMANN, HOPPE-SEYLER, *B.* **7**, 37). Diese wird auch beim Erwärmen von Sarkosin mit Ammoniumcyanat auf 40° (B., H.-S.) oder mit Kaliumcyanat und Schwefelsäure (SALKOWSKI, *B.* **7**, 116) erhalten. Sarkosin addiert in wäßr. Lösung bei 80—90° Äthylenoxyd zu Methyl-[β-oxy-äthyl]-glycin $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (E. KNORR, L. KNORR, *A.* **307**, 201). — Sarkosin schmeckt süßlich (LI., *A.* **62**, 312; V., *A.* **123**, 262). Verfüttertes Sarkosin wird zu $^1/_3$ unverändert wieder ausgeschieden (FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **11**, 160; vgl.: BAUMANN, v. MERING, *B.* **8**, 587; SA., *H.* **4**, 107); nur $^1/_5$—$^1/_6$ desselben wird in Methylhydantoinsäure bezw. Methylhydantoin umgewandelt (SCHIFFER, *H.* **5**, 266).

Salze. $Cu(C_3H_6O_2N)_2 + 2H_2O$. Blaue Krystalle (R., STR., *A.* **157**, 4). — Silbersalz. Leicht löslich (KUTSCHER, *C.* **1902** II, 190; vgl. PAULMANN, *Ar.* **232**, 608). — $Zn(C_3H_6O_2N)_2 + 2H_2O$. Tafeln und Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (P.). — $Ni(C_3H_6O_2N)_2 + 2H_2O$. Hellgrüne Tafeln. Leicht löslich in Wasser (P.).

$C_3H_7O_2N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 168—170°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in 90%igem Alkohol, sehr wenig in absol. Alkohol und Äther (P.). — $C_3H_7O_2N + HBr$. Nadeln. F: 186—187° (P.). — $C_3H_7O_2N + HI$. Nadeln. F: 152° (P.). — $2C_3H_7O_2N + H_2SO_4 + H_2O$. Vierseitige Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in 10—12 Tln. heißem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol (LIEBIG; vgl. P.). — $C_3H_7O_2N + HNO_3$. Krystalle. Schmilzt unter Gasentwicklung gegen 70° (FRANCHIMONT, *R.* **2**, 339).

$C_3H_7O_2N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser (R., STR.). — $2C_3H_7O_2N + ZnCl_2$. Löslich in 2660 Tln. kaltem absol. Alkohol, sehr leicht in Wasser

(BULIGINSKY, *J.* **1867**, 495). — $2 C_3H_7O_2N + 2 HCl + PtCl_4 + 2 H_2O$. Monoklin prismatisch (LÜDECKE, *J.* **1886**, 1310; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 100). Löslich in Alkohol und Wasser.

Verbindung von Sarkosin mit Guanidin $C_3H_7O_2N + CH_5N_3 + HCl$. Tafeln (aus Alkohol). In heißem Alkohol leicht löslich. Beim Verdunsten mit Salzsäure und Platinchlorid tritt Spaltung in Sarkosin und Guanidin ein, ebenso beim Kochen mit HgO (BAUMANN, *B.* **7**, 1151).

Äthylester, Sarkosinäthylester $C_5H_{11}O_2N = CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Sarkosin durch Alkohol und Chlorwasserstoff (E. FISCHER, *B.* **34**, 452). — Öl. Kp_{10}: 43°. $D^{15,5}$: 0,971. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

Amid, Methylaminoacetamid, Sarkosinamid $C_3H_8ON_2 = CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Chloressigsäureamid und Methylamin (H. SCHIFF, *A.* **319**, 301). — Das Hydrochlorid gibt in wäßr. Lösung starke Biuret-Reaktion.

Nitril, Methylaminoacetonitril, Sarkosinnitril $C_3H_6N_2 = CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Durch Einw. von wasserfreier Blausäure (anfangs unter Eiskühlung) auf Trimethyltrimethylentriamin $CH_3\cdot N<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot N(CH_3)\\CH_2\cdot N(CH_3)\end{smallmatrix}>CH_2$ (Syst. No. 3796), neben cyanwasserstoffsaurem Methylamin und Methyl-bis-cyanmethyl-amin $CH_3\cdot N(CH_2\cdot CN)_2$; Ausbeute 88% (DELÉPINE, *Bl.* [3] **29**, 1198). Beim Vermischen von 10 Mol.-Gew. 33%iger wäßr. Methylaminlösung mit 1 Mol.-Gew. Glykolsäurenitril (ESCHWEILER, *A.* **279**, 41). — Dicke Flüssigkeit. Destilliert auch im Vakuum nicht unzersetzt (E.). — Beim Verseifen mit Barytwasser entsteht Sarkosin (D.; E.). — $2 C_3H_6N_2 + H_2SO_4$. Krystalle. Schmilzt bei 210° noch nicht; sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (D.).

Dimethylaminoessigsäure, Dimethylglycin $C_4H_9O_2N = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht aus 1 Mol.-Gew. wäßr. 33%iger Dimethylaminlösung und 1 Mol.-Gew. Glykolsäurenitril; man verseift mit Barytwasser und zerlegt das Bariumsalz mit Kohlendioxyd (ESCHWEILER, *A.* **279**, 44). Aus Monochloressigsäure und 33%iger Dimethylaminlösung (FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **11**, 195). — Hygroskopische Krystalle. F: 157—160° (JOHNSTON, *C.* **1906** II, 1006). Affinitätskonstanten: J., *C.* **1906** II, 1006; *Ph. Ch.* **57**, 568. — Verhalten im Tierkörper: F. — $Cu(C_4H_8O_2N)_2 + 3 H_2O$. Tiefblaue Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, reichlich in Alkohol (E.).

Methylester $C_5H_{11}O_2N = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Chloressigsäuremethylester und 2 Mol.-Gew. Dimethylamin in 20%iger Benzollösung bei Zimmertemperatur (WILLSTÄTTER, *B.* **35**, 595). Durch Erhitzen von Betain auf ca. 300° (W., *B.* **35**, 604). — Schwach ammoniakalisch riechendes Öl. Kp: 135°; Kp_{30}: 51—52°. Löslich in Wasser und organischen Solvenzien. — Liefert beim Erwärmen im Einschlußrohr auf 170—200° Betain.

Äthylester $C_6H_{13}O_2N = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chloressigsäureäthylester und Dimethylamin (W., *B.* **35**, 599). — Kp: 149—150° (korr.). Mischbar mit Wasser.

Dimethylamid, Dimethylaminoessigsäure-dimethylamid $C_6H_{14}ON_2 = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Als Nebenprodukt bei der Darst. des Dimethylaminoessigsäure-methylesters (s. o.), von dem es durch Fraktionierung im Vakuum getrennt wird (WILLSTÄTTER, *B.* **35**, 596). — Alkalisch reagierendes Öl. Kp_{34}: 99—100°. Mischbar mit Wasser und organischen Solvenzien. — Chloroaurat. Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser.

Nitril, Dimethylaminoacetonitril, Cyan-trimethylamin $C_4H_8N_2 = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Dimethylamin und 1 Mol.-Gew. Glykolsäurenitril in Wasser (ESCHWEILER, *A.* **279**, 44; HENRY, DEWAEL, *C.* **1904** II, 1377; H., *R.* **24**, 173). Aus Dimethylamin, Formaldehyd und Cyanwasserstoff in wäßr. Lösung (H., D., *C.* **1904** II, 945). Man gibt zu einer auf dem Wasserbade erwärmten Lösung von Formaldehyd und Natriumdisulfit eine 33%ige wäßr. Dimethylaminlösung und fügt eine wäßr. Kaliumcyanidlösung hinzu (v. BRAUN, *B.* **40**, 3937). — Flüssig. Kp: 137° (v. B.), 137—138° (E.), 139—140° (H., D., *C.* **1904** II, 1377; H.). D_0^{20}: 0,865 (E.). — Gibt mit Bromacetonitril Dimethyl-bis-[cyanmethyl]-ammoniumbromid (v. B., *B.* **41**, 2124). Liefert mit Bromcyan N-Methyl-N-cyan-aminoacetonitril und Trimethyl-cyanmethyl-ammoniumbromid neben Methylbromid und geringen Mengen Bromacetonitril (v. B., *B.* **40**, 3937).

Dimethylaminoessigsäure-hydroxymethylat, Trimethyl-carboxymethyl-ammoniumhydroxyd, Ammoniumbase des Dimethylaminoessigsäure-methylbetains, Ammoniumbase des gewöhnlichen Betains (Oxyneurin, Lycin) $C_5H_{13}O_3N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Vorkommen von Betain bezw. seinen Salzen. Im Mutterkorn (KRAFT, *Ar.* **244**, 352). In Malz- und Weizenkeimen (SCHULZE, FRANKFURT, *B.* **26**, 2151). Im Samen von Chenopodium album L. (BAUMERT, HALPERN, *Ar.* **231**, 651). Im Safte der Runkelrübe (Beta

vulgaris), daher auch in der Rübenmelasse (SCHEIBLER, *B.* **3**, 155) und im rohen Rübenzucker (WALLER, PLIMMER, *C.* **1903** II, 1457; der Saft aus unreifen Rüben enthält 2,5‰, aus reifen nur 1‰ Betain (SCHEI.). In den Samen von Vicia sativa (SCHULZE, *H.* **15**, **145**; **17**, 205). In den Samen von Lathyrus sativa und Lathyrus cicera (JAHNS, *Ar.* **235**, 156). In der Wurzel von Althaea officinalis (neben Asparagin) (ORLOW, *C.* **1898** I, 37). Im Baumwollsamen (RITTHAUSEN, WEGER, *J. pr.* [2] **30**, 32). In den Kolanüssen (Samen von Kola acuminata) (POLSTORFF, *C.* **1909** II, 2014). In den Blättern und Stengeln von Lycium barbarum (HUSEMANN, MARMÉ, *A. Spl.* **2**, 383; *Spl.* **3**, 245; HUS., *Ar.* **206**, 216; *J.* **1875**, 828). In der Wurzel von Scopolia atropoides Bercht. et Presl. (SIEBERT, *Ar.* **228**, 144). In den Blättern von Solanum tuberosum (SCHMIDT, SCHÜTTE, *Ar.* **229**, 523). Im Wurmsamen (von Artemisia cina) (JAHNS, *B.* **26**, 1493). — Im Harn (LIEBREICH, *B.* **2**, 13). In der Ochsenniere (BEBESCHIN; zitiert nach HAMMARSTEN, Lehrbuch der physiologischen Chemie, 8. Aufl. [Wiesbaden 1914], S. 635). In der Miesmuschel (Mytilus edulis) (L. BRIEGER, Untersuchungen über Ptomaine, 3. Tl. [Berlin 1886], S. 76). In den Muskeln des Dornhais (SUWA, *C.* **1909** II, 460). Im Krabbenextrakt (ACKERMANN, KUTSCHER, *C.* **1907** II, 264).

Bildung. Die Salze $(CH_3)_3N(Ac)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bezw. das Anhydrid $C_5H_{11}O_2N$ (Betain) entstehen: Aus Trimethylamin und Chloressigsäure (LIEBREICH, *B.* **2**, 13; vgl. auch WILLSTÄTTER, *B.* **35**, 603; KOEPPEN, *B.* **38**, 167). Durch Erwärmen von Dimethylaminoessigsäuremethylester auf 200° (WILLSTÄTTER, *B.* **35**, 597). Aus Glycin, 3 Mol.-Gew. Methyljodid, Methylalkohol und konz. Kalilauge (GRIESS, *B.* **8**, 1406). Aus Glycinsilber und CH_3I werden Betain und der Methylester $(CH_3)_3NI\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ erhalten (KRAUT, *A.* **182**, 180). Beim Erhitzen von Sarkosin mit CH_3I und Methylalkohol auf 160° (PAULMANN, *Ar.* **232**, 612). Aus Trimethyl-cyanmethyl-ammoniumbromid und Silberoxyd (v. BRAUN, *B.* **40**, 3938). Bei gemäßigter Oxydation von Cholin (LIEBREICH, *B.* **2**, 13; vgl. jedoch SCHMIEDEBERG, HARNACK, *C.* **1876**, 557). Bei der Zers. von Weizenkleber durch Proteus vulgaris (EMMERLING, *B.* **29**, 2723). Bei der Einw. des Bacillus fluorescens liquefaciens auf Gelatine, neben anderen Produkten (EMMERLING, REISER, *B.* **35**, 701).

Darst. Durch Einw. von Silberoxyd auf das Jodmethylat des Dimethylaminoessigsäuremethylesters (WILLSTÄTTER, *B.* **35**, 603). — 1 kg Melassenschlempe (D: 1,4) wird mit 1,5 l 96%igem Alkohol 24 Stdn. bei gewöhnlicher Temp. in einer Kugelmühle oder in einer sich über Kopf drehenden Flasche unter Zuhilfenahme schwerer Bleikugeln extrahiert; der Alkohol nimmt fast alles vorhandene Betain, aber nur sehr wenig andere Stoffe auf. Der Extrakt wird im Vakuum zum zähen Sirup eingedampft, dieser in 300 ccm heißem Wasser gelöst, die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Chlorwasserstoff gesättigt, nach eintägigem Stehen filtriert und eingedampft. Man löst in 800 Tln. Wasser, saugt abgeschiedene Huminsubstanzen ab und dunstet das mit Tierkohle entfärbte Filtrat im Vakuum bei höchstens 60° ein. Ausbeute an reinem salzsaurem Betain: 10—12% des Ausgangsmaterials (ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. II [Berlin und Wien 1915], S. 406; STIEPEL, D. R. P. 157173; *C.* **1905** I, 314). Aus dem salzsauren Salz erhält man das freie Betain durch Einw. von $BaCO_3$ und Extraktion der eingedampften Masse mit Alkohol (HUSEMANN, MARMÉ, *A. Spl.* **2**, 386) oder durch Schütteln mit Silbercarbonat und Verdunsten des Filtrats (HUS., MAR., *A. Spl.* **3**, 246). Weitere Angaben über Darst. von Betain aus Melasse oder Osmosewasser: STANĚK, *C.* **1902** I, 1050; aus Melassenschlempe: SCHRADER, D. R. P. 141564; *C.* **1903** I, 1323; ANDRLÍK, *C.* **1904** II, 309; aus rohem Rübenzucker: WALLER, PLIMMER, *C.* **1903** II, 1457. Über ältere Verfahren zur Gewinnung von Betain aus Rübensaft oder Melasse vgl.: SCHEIBLER, *B.* **2**, 292; LIEBREICH, *B.* **3**, 161; FRÜHLING, SCHULZ, *B.* **10**, 1070.

Wasserfreies Betain $C_5H_{11}O_2N = \begin{matrix}(CH_3)_3N-CH_2\\ \cdot \quad\quad \cdot\\ O-CO\end{matrix}$ krystallisiert aus absol. Alkohol in Prismen und Blättchen, die bei 293° (unkorr.) unter Zers. schmelzen (WILLSTÄTTER, *B.* **35**, 597). Aus wasserhaltigen Lösungsmitteln gewonnenes Betain krystallisiert aus Alkohol in sehr zerfließlichen Krystallen mit 1 H_2O, das über Schwefelsäure oder bei 100° abgegeben wird (SCHEIBLER, *B.* **2**, 293); aus der alkoh. Lösung wird es durch Äther in Blättchen gefällt (GRIESS, *B.* **8**, 1407). Wasserhaltiges Betain ist sehr leicht löslich in Wasser, leicht in absol. Alkohol, sehr wenig in Äther (HUSEMANN, MARMÉ, *A. Spl.* **3**, 247). Eine bei 25° gesättigte Lösung hat das spez. Gew.: 1,1177 und enthält 61,8% wasserfreies Betain (SCH.). Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 332. — Betain reagiert bei 20° vollkommen neutral (H. MEYER, *M.* **21**, 937). Leitfähigkeit und Hydrolyse der Betainsalze: CARRARA, ROSSI, *R. A. L.* [5] **6** II, 209, 222; BREDIG, *Ph. Ch.* **13**, 323; JOHNSTON, *C.* **1906** II, 1006; *Ph. Ch.* **57**, 570; VELEY, *Soc.* **91**, 159. Messungen über die amphotere Natur: WINKELBLECH, *Ph. Ch.* **36**, 558.

Betain $C_5H_{11}O_2N$ wird beim Erhitzen auf ca. 300° teilweise in Dimethylaminoessigsäuremethylester umgelagert (WILLSTÄTTER, *B.* **35**, 604); über andere Produkte der Zers. von Betain beim Erhitzen vgl. STANĚK, *C.* **1903** II, 24. Zers. von salzsaurem Betain beim Erhitzen s. S. 348. Betain wird von Chromsäure nicht angegriffen (SCHEIBLER, *B.* **2**,

294). Bei der Oxydation mit H_2O_2 und $FeSO_4$ entstehen Spuren von Glyoxylsäure (DAKIN, *Journ. of Biol. Chem.* **1**, 273; *C.* **1906** I, 1779). Konz. Jodwasserstoffsäure ist bei 200—210° ohne Einw. (SCH.). Betain wird von konz. Schwefelsäure bei 120—130° nicht oder nur unbedeutend angegriffen (ST., *C.* **1902** I, 1050). Beim Kochen von Betain mit konz. Kalilauge oder beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd entsteht Trimethylamin (SCH., *B.* **2**, 294; **3**, 161; **26**, 1330; HUSEMANN, *Ar.* **206**, 218). — Betain wird durch Blumenerde oder das in ihr enthaltene Buttersäurebacterium in Trimethylamin und flüchtige Fettsäuren, vor allem Essigsäure, gespalten (EFFRONT, *C. r.* **148**, 238). Ähnlich verläuft die Zers. des Betains bei der ammonakalischen Gärung in Gegenwart von Bierhefe (E., *C.* **1909** I, 1663).

Betain ist ungiftig (SCHULTZEN, *B.* **3**, 160; VELICH, *C.* **1904** II, 1553). Abbau des Betains im tierischen Organismus: ANDRLÍK, VELICH, STANĚK, *C.* **1903** I, 182; V., ST., *C.* **1905** I, 622; KOHLRAUSCH, *C.* **1909** II, 465. Physiologische Wirkung: WALLER, SOWTON, *C.* **1903** II, 1457; WALLER, PLIMMER, *C.* **1903** II, 1457.

Mikrochemische Charakterisierung: BOLLAND, *M.* **29**, 980.

Isolierung aus pflanzlichen Stoffen und Trennung von anderen organischen Basen: E. SCHULZE, *L. V. St.* **59**, 344; *H.* **60**, 155; STANEK, *H.* **48**, 334; *C.* **1907** I, 1078. Trennung von Cholin: ST., *H.* **47**, 83; **48**, 334; *C.* **1907** I, 1078. Bestimmung in Zuckerfabriksprodukten: ST., *C.* **1905** I, 1741.

Salze $C_5H_{12}O_2N\cdot Ac = (CH_3)_3N(Ac)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. $C_5H_{12}O_2N\cdot Cl$ (salzsaures Betain). Tafeln (aus Wasser); Prismen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (GROTH, *B.* **3**, 157; vgl. *Ch. Kr.* **3**, 101). F: 227—228° (Zers.) (JAHNS, *B.* **26**, 1495). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in gewöhnlichem Alkohol (HUSEMANN, MARMÉ, *A. Spl.* **2**, 386), sehr wenig löslich in kaltem absol. Alkohol (Trennung von salzsaurem Cholin) (JAHNS; SCHULZE, FRANKFURT, *B.* **26**, 2152) und in Äther (H., M.). Zerfällt beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 260° bis 270° größtenteils in Tetramethylammoniumchlorid und CO_2 (STANĚK, *C.* **1903** II, 24). Findet unter dem Namen „Acidol" pharmazeutische Verwendung als Ersatz für Salzsäure (*C.* **1905** I, 1728; F. EHRLICH, *C.* **1908** II, 1646). — $C_5H_{12}O_2N\cdot I$. Krystalle. F: 188—190°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Wasser und siedendem Alkohol (WILLSTÄTTER, *B.* **35**, 598). — Betainperjodid. Vgl. darüber: GRIESS, *B.* **8**, 1407; STANĚK, *C.* **1904** II, 950. — $(C_5H_{12}O_2N)_2SO_4$. Zerfließliche Täfelchen (aus absol. Alkohol) (HUSEMANN, MARMÉ, *A. Spl.* **3**, 248). Rhombisch bipyramidal (*Groth, Ch. Kr.* **3**, 101).

$C_5H_{11}O_2N + KI + 2H_2O$. *B.* Wird direkt bei der Einw. von Methyljodid und Kalilauge auf Glycin erhalten (KÖRNER, MENOZZI, *G.* **13**, 351). Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. Schmilzt unter Wasserverlust bei 138—139°; die wasserfreie Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 226°. — $2C_5H_{11}O_2N + KI + 2H_2O$. *B.* Beim Kochen des Jodmethylats des Dimethylaminoessigsäuremethylesters mit Kaliumcarbonatlösung; man verdampft zur Trockne und extrahiert mit viel absol. Alkohol (WILLSTÄTTER, *B.* **35**, 598). Prismen oder Blättchen. Verliert über H_2SO_4 nur 1 Mol. H_2O. Schmilzt wasserfrei bei 228—229° (Zers.). — Chloroaurat $C_5H_{12}O_2N\cdot Cl + AuCl_3$. Schwer löslich in kaltem Wasser (SCHEIBLER, *B.* **2**, 293). Existiert in einer regulären und in einer rhombischen Modifikation (WI., *B.* **35**, 2700). a) Reguläre Modifikation: *B.* Beim Umkrystallisieren von Betainchloroaurat irgend welcher Form aus heißem Wasser unter Zusatz von $AuCl_3$ oder von Betain (WI., *B.* **35**, 2701). Oktaederskelette; F: 200—209°. Wird durch Salzsäure in die rhombische Modifikation übergeführt. b) Rhombische Modifikation: Blätter, Prismen oder Tafeln. F: 248—250° (Zers.) (WI.; E. FISCHER, *B.* **35**, 1593). — $C_5H_{11}O_2N + ZnCl_2$. Mikroskopische Krystalle (LIEBREICH, *B.* **2**, 167). — $2C_5H_{12}O_2N\cdot Cl + HgCl_2$. Quadratische Tafeln; äußerst löslich in Wasser und Alkohol; sehr wenig löslich in Äther (HUSEMANN, MARMÉ, *A. Spl.* **3**, 249). — $4C_5H_{11}O_2N + 3HI + 2BiI_3$. Orangegelbe haarförmige Krystalle (KRAUT, *A.* **210**, 318). — $2C_5H_{11}O_2N + H_4Fe(CN)_6 + 4H_2O$. Grünweiße Nadeln. Zersetzungspunkt ca. 140°; schwer löslich in Alkohol, wird durch heißes Wasser zersetzt (WAGENER, TOLLENS, *B.* **39**, 422). — $2C_5H_{11}O_2N + H_3Fe(CN)_6 + 4H_2O$. Gelbliche Nadeln. Zersetzungspunkt: ca. 130° (W., T.). — $2C_5H_{11}O_2N + H_3Co(CN)_6 + 2H_2O$. Nädelchen. Zersetzungspunkt: ca. 130°; sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol; die wäßr. Lösung wird durch Alkohol gefällt (W., T.). — Chloroplatinat $2C_5H_{12}O_2N\cdot Cl + PtCl_4$. Krystallisiert nach LIEBREICH (*B.* **3**, 162) und WILLSTÄTTER (*B.* **35**, 598) mit $4H_2O$, nach JAHNS (*B.* **26**, 1495) mit $3H_2O$, nach PAULMANN (*Ar.* **232**, 613) mit $1H_2O$ oder auch wasserfrei; zum Wassergehalt vgl. auch WI., *B.* **35**, 2701 Anm. 2. Krystallographisches: *Groth, Ch. Kr.* **3**, 101. Schmilzt getrocknet bei 242° (Zers.) (WI.).

Anhydrid des Dimethylaminoessigsäure-hydroxymethylats, Dimethylaminoessigsäure-methylbetain, Trimethylbetain, gewöhnliches Betain $C_5H_{11}O_2N$ = $\begin{matrix}(CH_3)_3N-CH_2\\ \vdots \quad\quad \vdots\\ O-CO\end{matrix}$ s. in vorstehendem Artikel.

Dimethylaminoessigsäuremethylester-hydroxymethylat, Trimethyl-[carbomethoxy-methyl]-ammoniumhydroxyd $C_6H_{15}O_3N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.*

Das Jodid entsteht: Aus Glycinsilber und Methyljodid (KRAUT, *A.* **182**, 180); aus Sarkosin und Methyljodid bei 160°, neben Betain (PAULMANN, *Ar.* **232**, 614, 616); aus Dimethylaminoessigsäuremethylester und CH_3I in heftiger Reaktion (WILLSTÄTTER, *B.* **35**, 596). — Salze. $C_6H_{14}O_2N \cdot I$. Nadeln (aus heißem Alkohol); Prismen (aus heißem Aceton). F: 153,5° bis 154,5°. Leicht löslich in Wasser, Methylalkohol, heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, siedendem Aceton (W.). — $C_6H_{14}O_2N \cdot Cl + AuCl_3$. Krystalle. F: 98° (P.).

Dimethylaminoessigsäureäthylester-chlormethylat, Trimethyl-[carbäthoxymethyl]-ammoniumchlorid $C_7H_{16}O_2NCl = (CH_3)_3NCl \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chloressigsäureäthylester (KOEPPEN, *B.* **38**, 167) oder -methylester (JOHNSTON, *C.* **1906** II, 1007) und Trimethylamin in alkoh. Lösung. — Krystallinische, äußerst zerfließliche Masse (aus absol. Alkohol). F: 143,5° (K.), 143—144° (J.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther (K.). Affinitätskonstante: J., *C.* **1906** II, 1006; *Ph. Ch.* **57**, 571. — $2C_7H_{16}O_2N \cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbene Krystalle (aus heißem Wasser). Mäßig löslich in heißem Wasser (K.).

Dimethylaminoessigsäurenitril-brommethylat, Dimethylaminoacetonitril-brommethylat, Trimethyl-cyanmethyl-ammoniumbromid $C_5H_{11}N_2Br = (CH_3)_3NBr \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus Dimethylaminoacetonitril und Bromcyan, neben anderen Verbindungen (v. BRAUN, *B.* **40**, 3937). — Zerfließliche Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in kaltem Alkohol; unlöslich in Äther. — Gibt mit Silberoxyd Betain.

Äthylaminoessigsäure, Äthylglycin $C_4H_9O_2N = C_2H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Chloressigsäure mit überschüssigem wäßr. Äthylamin, neben der Säure $C_2H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H)_2$ (HEINTZ, *A.* **129**, 35; **132**, 1). — *Darst.* Man sättigt Äthylamin zur Hälfte mit Chloressigsäure, kocht 12 Stdn. lang, verdampft mit $Pb(OH)_2$ zur Trockne und entzieht dem Rückstand durch Auskochen mit Wasser das Äthylglycin; die Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit absol. Alkohol ausgezogen und, nach Entfernung des gelösten Bleis durch H_2S, die längere Zeit erhitzte Flüssigkeit mit Baryt übersättigt. Die durch CO_2 und Kupfersulfat vom Barium befreite Lösung sättigt man kochend mit $Cu(OH)_2$, worauf man das eingeengte Filtrat mit Äther-Alkohol fällt und das ausgeschiedene Äthylglycin-kupfer mit H_2S zerlegt (H., *A.* **132**, 2). — Zerfließliche Blätter (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 160° unter Zers. (H., *A.* **129**, 37). — $C_4H_9O_2N + HCl$. Tafeln. F: ca. 180°; sublimiert langsam bei 200°; sehr leicht löslich in Wasser (H., *A.* **132**, 10). — $Cu(C_4H_8O_2N)_2 + 4H_2O$. Blaue Prismen, sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol (H., *A.* **132**, 16). — $C_4H_9O_2N + 2HgCl_2$. Prismen, ziemlich löslich in siedendem Wasser (H., *A.* **132**, 13). — $2C_4H_9O_2N + 2HCl + PtCl_4 + 6H_2O$. Orangerote schiefe Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol, unlöslich in Äther (H., *A.* **132**, 11).

Amid, Äthylaminoacetamid $C_4H_{10}ON_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht aus Chloressigsäureamid und Äthylamin (SCHIFF, *A.* **319**, 301). — $C_4H_{10}ON_2 + HCl$. Blätter (aus Alkohol). Schmilzt teilweise und zersetzt sich gegen 230°. Gibt in wäßr. Lösung starke Biuretreaktion.

Äthylamid, Äthylaminoacetäthylamid $C_6H_{14}ON_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht aus 2,6 g Äthylamin und 4 g Chloracetylphenol unter Eiskühlung (EINHORN, HÜTZ, *Ar.* **240**, 633). — $C_6H_{14}ON_2 + HCl$. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 179—179,5°.

Nitril, Äthylaminoacetonitril, Cyanmethyl-äthylamin $C_4H_8N_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Das aus Formaldehydlösung, Natriumdisulfitlösung und Äthylamin entstehende Produkt behandelt man mit KCN (KNOEVENAGEL, MERCKLIN, *B.* **37**, 4092). Das bromwasserstoffsaure Salz entsteht aus Diäthylaminoacetonitril und Bromcyan (v. BRAUN, *B.* **40**, 3938). — Kp_{29}: 81—83°; Kp: 166—167° (K., M.).

Methyl-äthyl-aminoessigsäure, Methyl-äthyl-glycin $C_5H_{11}O_2N = (CH_3)(C_2H_5)N \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Verseifung des Methylesters (s. u.) mit Wasser im geschlossenen Rohr (WILLSTÄTTER, *B.* **35**, 607). — $Cu(C_5H_{10}O_2N)_2 + 3H_2O$. Tiefblaue vierseitige Tafeln.

Methylester $C_6H_{13}O_2N = (CH_3)(C_2H_5)N \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Dimethyläthylbetain (s. u.) auf 240—245° (WILLSTÄTTER, *B.* **35**, 600, 607). — Kp: 151—152° (korr.). Löslich in Wasser.

Methyläthylaminoessigsäure-hydroxymethylat, Dimethyl-carboxymethyl-äthyl-ammoniumhydroxyd, Ammoniumbase des Methyläthylaminoessigsäure-methylbetains, Ammoniumbase des Dimethyläthylbetains $C_6H_{15}O_3N = (CH_3)_2(C_2H_5)N(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Anhydrid $C_6H_{13}O_2N$ (S. 350) entsteht bei der Einw. von Silberoxyd auf das Jodäthylat des Dimethylaminoessigsäureäthylesters (WILLSTÄTTER, *B.* **35**, 606). — Chloroaurat $(CH_3)_2(C_2H_5)NCl \cdot CH_2 \cdot CO_2H + AuCl_3$. Krystallinischer Niederschlag. F: 236—237°.

Anhydrid, Methyläthylaminoessigsäure-methylbetain, Dimethyläthylbetain $C_6H_{13}O_2N = \begin{matrix}(CH_3)_2(C_2H_5)N-CH_2\\ \mid \quad\quad \mid \\ O-CO\end{matrix}$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Vierseitige Tafeln (aus Alkohol). *F*: 229—231°. Liefert beim Erhitzen auf 240—245° Methyläthylaminoessigsäuremethylester (W., *B.* **35**, 606).

Methyläthylaminoessigsäureäthylester-jodmethylat, Dimethyl-[carbäthoxymethyl]-äthyl-ammoniumjodid $C_8H_{18}O_2NI = (CH_3)_2(C_2H_5)NI\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Dimethylaminoessigsäureäthylester und C_2H_5I in heftiger Reaktion (Wi., *B.* **35**, 599). — Säulen (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, sehr wenig in Essigester, unlöslich in Äther. F: 71,5—72,5°.

Diäthylaminoessigsäure, Diäthylglycin $C_6H_{13}O_2N = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Diäthylamin und Chloressigsäure, wie Äthyl-glycin (S. 349) (Heintz, *A.* **140**, 217). — Zerfließliche rhomboederähnliche Krystalle. In Alkohol sehr leicht löslich, verflüchtigt sich schon unter 100° (H., *A.* **140**, 223). — $Cu(C_6H_{12}O_2N)_2 + aq$; zum Wassergehalt vgl. auch Willstätter, *B.* **35**, 609. Tiefblaue Prismen mit 4 H_2O (H., *A.* **145**, 222). In Wasser und Alkohol leicht löslich (H., *A.* **140**, 220). Ist in wäßr. Lösung elektrolytisch sehr wenig dissoziiert (Ley, *Z. El. Ch.* **10**, 954). — $2C_6H_{13}O_2N + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Orangerote Krystalle. In Wasser äußerst leicht löslich. Schmilzt etwas über 100° (H., *A.* **140**, 221).

Methylester $C_7H_{15}O_2N = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Chloressigsäuremethylester und Diäthylamin in absol. Äther (Willstätter, *B.* **35**, 600). Aus Methyldiäthylbetain durch Destillation (W., *B.* **35**, 608). — Kp: 163,5° (korr.). Leicht löslich in kaltem, schwer in heißem Wasser. — Chloroaurat. Krystallinische Fällung.

Äthylester $C_8H_{17}O_2N = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 50 g Glycinsilber und 28 g Äthyljodid; Ausbeute 6 g (Kraut, *A.* **182**, 176). Aus Chloressigsäureäthylester und Diäthylamin (Gault, *C. r.* **145**, 126; *Bl.* [4] **3**, 368) in Äther (Willstätter, *B.* **35**, 600). Aus Diäthylamin und Bromessigsäureäthylester in Äther (Paal, Weidenkaff, *B.* **39**, 811). Aus Triäthylbetain durch Destillation (Wi., *B.* **35**, 606). — Flüssig. Kp: 177° (korr.) (K.; Wi.); Kp_{20}: 76° (Wi.); Kp_{18}: 72°; Kp_{15}: 68° (G.). D^{15}: 0,919 (K.). Ziemlich löslich in kaltem Wasser, viel schwerer in heißem Wasser (Wi.). — Bleibt beim Erhitzen bis auf 230° im wesentlichen unverändert (Wi.). Wird durch Natrium und Alkohol zu Diäthylaminoäthylalkohol reduziert (G.). Wird beim Kochen mit Salzsäure nicht zersetzt (K.). Geht bei der Behandlung mit C_2H_5I bei 100° in Triäthyl-[carbäthoxy-methyl]-ammoniumjodid über (K., Wi.). Gibt mit Bromcyan in Gegenwart von wenig Äther neben einer in Äther unlöslichen Verbindung Diäthylcyanamid, Bromessigester und N-Äthyl-N-cyan-glycinäthylester $C_2H_5\cdot N(CN)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (v. Braun, *B.* **40**, 3939). Mit Äthylmagnesiumjodid entsteht ein Produkt, das bei der Zersetzung mit Wasser, Diäthylaminomethyl-diäthyl-carbinol liefert; analog verläuft die Reaktion mit Phenylmagnesiumbromid (P., We.). — $3C_8H_{17}O_2N + 3HI + 2BiI_3$. Rote Nadeln (K., *A.* **210**, 317). — $2C_8H_{17}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Prismen (K., *A.* **182**, 178).

Amid $C_6H_{14}ON_2 = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Diäthylamin und Chloracetamid (Einhorn, Hamburger, *A.* **361**, 127 Anm.). — Prismatische Nadeln (aus Essigester). F: 77°. Sehr leicht löslich in Wasser.

N-Diäthylacetyl-N'-diäthylglycyl-methylendiamin $C_{13}H_{27}O_2N_3 = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)_2$. *B.* Aus 7,8 g Diäthylaminoessigsäureamid, gelöst in 60 g konz. Schwefelsäure und 8,8 g N-Oxymethyl-diäthylessigsäureamid bei 0° (Einhorn, Hamburger, *A.* **361**, 127). — Prismatische Blättchen (aus Petroläther). F: 78—79°. Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln und in Säuren; aus den Lösungen in verdünnten Säuren fällt beim Erwärmen die freie Base aus.

Diäthylaminoessigsäurenitril, Diäthylaminoacetonitril, Cyanmethyl-diäthylamin $C_6H_{12}N_2 = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus 20 g Glykolsäurenitril und 36 g Diäthylamin auf dem Wasserbade; Ausbeute 36 g (Klages, *J. pr.* [2] **65**, 193; Henry, Dewael, *Bull. Acad. roy. Belgique* **1904**, 905; *C.* **1904** II, 1377; Henry, *R.* **24**, 173). Aus 1 Mol.-Gew. Chloracetonitril und 2 Mol.-Gew. Diäthylamin in Äther (H., D., *Bull. Acad. roy. Belgique* **1904**, 904; H.). Man versetzt ein Gemisch von 15 g 40%iger Formaldehydlösung und 55 g Natriumdisulfitlösung zunächst mit 20 g KCN in 40 g Wasser und dann mit 12 g Diäthylamin (Klages, Margolinsky, *B.* **36**, 4189). Aus äquimolekularen Mengen von diäthylaminomethylschwefligsaurem Natrium und KCN in wäßr. Lösung (Knoevenagel, Mercklin, *B.* **37**, 4089). — Nach Campher riechende Flüssigkeit. Kp: 170° (H., D.; H.); Kp_{24}: 70—71° (Kl.); Kp_{14}: 62,5° (Kn., Me.). — Produkte der Einw. von Bromcyan sind N-Äthyl-N-cyan-aminoacetonitril $C_2H_5\cdot N(CN)\cdot CH_2\cdot CN$, Diäthylcyanamid, Bromacetonitril und bromwasserstoffsaures Äthylaminoacetonitril (v. Braun, *B.* **40**, 3938). — $C_6H_{12}N_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 186° (Kn., Me.), 192° (Kl.).

Diäthylaminoessigsäure-hydroxymethylat, Methyl-carboxymethyl-diäthyl-ammoniumhydroxyd, Ammoniumbase des Diäthylaminoessigsäure-methylbetains, Ammoniumbase des Methyldiäthylbetains $C_7H_{17}O_3N = (CH_3)(C_2H_5)_2N(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Anhydrid $C_7H_{15}O_2N$ (s. u.) entsteht bei der Einw. von Silberoxyd auf das Jodmethylat des Diäthylaminoessigsäuremethylesters (WILLSTÄTTER, *B.* **35**, 608). Durch Verseifen des Hydroxymethylats des Diäthylaminoacetonitrils (s. u.) mit Barytwasser (KLAGES, MARGOLINSKY, *B.* **36**, 4190). — Salze $C_7H_{16}O_2N\cdot Ac = (CH_3)(C_2H_5)_2N(Ac)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Chlorid $C_7H_{16}O_2N\cdot Cl$. Blättchen (aus heißem Wasser). F: 194° (K., M.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — Chloroaurat. Krystallinisch. Prismen (aus Wasser). Ziemlich löslich in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser (W.).

Anhydrid, Diäthylaminoessigsäure-methylbetain, Methyldiäthylbetain $C_7H_{15}O_2N = \begin{matrix}(CH_3)(C_2H_5)_2N-CH_2\\ \quad\quad | \quad\quad\quad |\\ \quad\quad O-CO\end{matrix}$. *B.* s. in vorstehendem Artikel. — Krystallisiert aus Alkohol + Äther bei niedriger Temp. in Prismen mit 1 H_2O. Schmilzt wasserfrei bei 133—135° (W., *B.* **35**, 608). — Liefert beim Erhitzen auf 220—225° Diäthylaminoessigsäuremethylester (W.).

Diäthylaminoessigsäuremethylester-jodmethylat, Methyl-[carbomethoxy-methyl]-diäthyl-ammoniumjodid $C_8H_{18}O_2NI = (CH_3)(C_2H_5)_2NI\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Diäthylaminoessigsäuremethylester und Methyljodid in der Kälte (WILLSTÄTTER, *B.* **35**. 600). — Sechsseitige Tafeln und Blätter (aus Aceton). F: 90—92°. Leicht löslich in Wasser. Alkohol, Chloroform, siedendem Aceton, unlöslich in Essigester und Äther.

Diäthylaminoessigsäurenitril-hydroxymethylat, Diäthylamino-acetonitril-hydroxymethylat, Methyl-cyanmethyl-diäthyl-ammoniumhydroxyd $C_7H_{16}ON_2 = (CH_3)(C_2H_5)_2N(OH)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Das Jodid entsteht aus Diäthylaminoacetonitril und Methyljodid in der Kälte; mit Silberoxyd liefert es die freie Base (KLAGES, *J. pr.* [2] **65**, 195). — Allmählich erstarrendes Öl. — Gibt beim Verseifen mit Barytwasser Methyldiäthylbetain (KL., MARGOLINSKY, *B.* **36**, 4190). — Salze. $C_7H_{15}N_2\cdot I$. Blätter (aus Alkohol). F: 190° bis 191° (KL., MA.), 186° (KNOEVENAGEL, MERCKLIN, *B.* **37**, 4089). In Wasser leicht löslich. Gegen Salzsäure sehr beständig (KL.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — $C_7H_{15}N_2\cdot Cl + AuCl_3$. Blättchen (aus Wasser). F: 99—100°. In heißem Wasser leicht löslich (KL.).

Diäthylaminoessigsäure-hydroxyäthylat, Carboxymethyl-triäthyl-ammoniumhydroxyd, Ammoniumbase des Diäthylaminoessigsäure-äthylbetains, Ammoniumbase des Triäthylbetains $C_8H_{19}O_3N = (C_2H_5)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Die Base bezw. ihr Anhydrid $C_8H_{17}O_2N$ (Triäthylbetain) entsteht: Durch Erhitzen von Triäthylamin mit Chloressigsäureäthylester und Behandlung des entstehenden Chloräthylats des Diäthylaminoessigsäureäthylesters mit feuchtem Silberoxyd (A. W. HOFMANN, *Proc. Royal Soc. London* **11**, 526; *C. r.* **54**, 253; *J.* **1862**, 333; vgl. BRÜHL, *A.* **177**, 201). Beim Schütteln der gut gekühlten wäßr. Lösung von Triäthyl-äthylal-ammoniumchlorid mit Silberoxyd (STOERMER, PRALL, *B.* **30**, 1508). Beim Verseifen des Hydroxyäthylats des Diäthylamino-acetonitrils mit der dreifachen Menge Barythydrat (KLAGES, MARGOLINSKY, *B.* **36**, 4191). — *Darst.* Durch Einw. von Silberoxyd auf das Jodäthylat des Diäthylaminoessigsäureäthylesters (WILLSTÄTTER, *B.* **35**, 605). — Sehr zerfließliche Nadeln (aus Alkohol + Äther) (ST., P.). Besitzt nach dem Trocknen bei 105° die Zusammensetzung des Anhydrids $C_8H_{17}O_2N$ (B., *A.* **177**, 211). Das Anhydrid besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt; es ist bei 170° geschmolzen (W.). — Liefert bei 215—218° Diäthylaminoessigsäureäthylester (W.). Siedende konz. Salpetersäure ist ohne Einw. (A. W. H.). Wird von kochender Kalilauge (A. W. H.) und von Baryt bei 250—260° (B.) nicht angegriffen. Das Chlorid wird durch Kochen mit Alkalien nicht zerlegt (B.). Gibt mit Kaliumquecksilberjodid eine ölige Fällung, die sich im Überschuß löst, um sich alsbald wieder in Form gelber Nadeln abzuscheiden (W.). — Salze $C_8H_{18}O_2N\cdot Ac = (C_2H_5)_3N(Ac)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. $2\,C_8H_{17}O_2N + HI$. Krystalle (aus Alkohol). In Wasser äußerst löslich (A. W. H.). — $C_8H_{18}O_2N\cdot NO_3$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). In Wasser sehr leicht löslich (A. W. H.). — $C_8H_{18}O_2N\cdot Cl + AuCl_3$ (A. W. H.). Goldgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 162° (K., M.), 211—212° (ST., P.). Schwer löslich in kaltem Wasser oder Alkohol, fast unlöslich in Äther (ST., P.). — $3\,C_8H_{18}O_2N\cdot I + 2\,BiI_3$. Hochorangegelbe tetragonale (?) Tafeln (KRAUT, *A.* **210**, 317). — $C_8H_{18}O_2N\cdot I + BiI_3$. Hochorangegelbe haarförmige Krystalle (KR., *A.* **210**, 318). — $2\,C_8H_{18}O_2N\cdot Cl + PtCl_4$. Prismen (aus heißem Wasser) (A. W. H.). — $2\,C_8H_{18}O_2N\cdot Cl + PtCl_4 + 2\,H_2O$. Monokline (GUTHE, *A.* **182**, 175; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 93) Prismen (KR., *A.* **182**, 175). — $2\,C_8H_{18}O_2N\cdot Cl + PtCl_4 + 4\,H_2O$. Orangegelbe Nadeln, die bei 110—112° im Krystallwasser schmelzen, wieder fest werden und dann zum zweiten Male bei 205—206° unter Zers. schmelzen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther (ST., P.).

Anhydrid, Diäthylaminoessigsäure-äthylbetain, Triäthylbetain $C_8H_{17}O_2N = \begin{matrix}(C_2H_5)_3N-CH_2\\ \quad\quad | \quad\quad |\\ \quad\quad O-CO\end{matrix}$. Angaben darüber s. in vorstehendem Artikel.

Diäthylaminoessigsäuremethylester-jodäthylat, [Carbomethoxy-methyl]-triäthyl-ammoniumjodid $C_9H_{20}O_2NI = (C_2H_5)_3NI\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 4 g Triäthylamin und 7,9 g Jodessigsäuremethylester bei gewöhnlicher Temp. (WEDEKIND, *A.* **318**, 104). — Monoklin prismatische (FOCK; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 106) Krystalle. F: 138—139° (Zers.).

Diäthylaminoessigsäureäthylester-hydroxyäthylat, [Carbäthoxy-methyl]-triäthyl-ammoniumhydroxyd $C_{10}H_{23}O_3N = (C_2H_5)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Das Chlorid entsteht aus Triäthylamin und Chloressigsäureäthylester und kann durch Überführung in das Platinsalz und Zerlegung desselben mit H_2S gereinigt werden (A. W. HOFMANN, *Proc. Royal Soc. London* **11**, 526; *C. r.* **54**, 253; *J.* **1862**, 333; vgl. BRÜHL, *A.* **177**, 201). Das Jodid entsteht bei der Einw. von überschüssigem Äthyljodid auf Glycinsilber (KRAUT, *A.* **182**, 172) oder aus Diäthylaminoessigsäureäthylester und Äthyljodid (WILLSTÄTTER, *B.* **35**, 600, 606). — Das Chlorid liefert bei der Einw. von Silberoxyd Triäthylbetain (S. 351) und Alkohol (A. W. H.); analog verhält sich das Jodid beim Kochen mit Barytwasser (K.). — Salze. Chlorid. Nadeln, in Wasser und Alkohol äußerst leicht löslich (A. W. H.). — $C_{10}H_{22}O_2N\cdot I$. F: 123° bis 125° (W.). — $C_{10}H_{22}O_2N\cdot Cl + AuCl_3$. Nadeln. F: 100° (A. W. H.). — $2C_{10}H_{22}O_2N\cdot Cl + PtCl_4$. Rhomboeder. Schwer löslich in Wasser (A. W. H.).

Diäthylaminoessigsäurenitril-hydroxyäthylat, Diäthylaminoacetonitril-hydroxyäthylat, Cyanmethyl-triäthyl-ammoniumhydroxyd $C_8H_{18}ON_2 = (C_2H_5)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Das Jodid entsteht aus 8 g Diäthylaminoacetonitril und 14 g Äthyljodid im geschlossenen Rohr bei 80—90° (KLAGES, *J. pr.* [2] **65**, 195). Das Bromid entsteht aus Triäthylamin und Bromacetonitril (v. BRAUN, *B.* **41**, 2119). — Gibt beim Verseifen mit Barytwasser Triäthylbetain (K., MARGOLINSKY, *B.* **36**, 4191). — Salze. $C_8H_{17}N_2\cdot Br$. Hygroskopisch. F: 202° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol (v. B.). — $C_8H_{17}N_2\cdot I$. Krystalle (aus Alkohol). In Wasser und heißem Alkohol leicht löslich; in Äther unlöslich (K.). F: 184° (K., M.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — $C_8H_{17}N_2\cdot Cl + AuCl_3$. Gelber Niederschlag. F: 118—119° (K., M.). — $C_8H_{17}N_2\cdot Cl + HgCl + HgCl_2$. Blätter (aus Alkohol). F: 130—131° (K., M.).

Propylaminoessigsäure, Propylglycin $C_5H_{11}O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Propylaminsalz entsteht aus 3 Mol.-Gew. Propylamin und 1 Mol.-Gew. Bromessigester in Wasser bei 100—110° (CHANCEL, *Bl.* [3] **7**, 410). — Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $Cu(C_5H_{10}O_2N)_2 + 2H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Hydrochlorid. Blätter (aus Wasser). Löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_5H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Orangerote Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

Dipropylaminoessigsäure, Dipropylglycin $C_8H_{17}O_2N = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3 Mol.-Gew. Dipropylamin und 1 Mol.-Gew. Bromessigsäure in Alkohol bei 100—110° (CHANCEL, *Bl.* [3] **9**, 234). — Krystalle (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Hydrochlorid. Krystallmasse. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_8H_{17}O_2N + HCl + AuCl_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Gelbe Nadeln. F: 127°. Sehr wenig löslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol. — Chloroplatinat. Orange Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Cu(C_8H_{16}O_2N)_2 + H_2O$. Tafeln.

Äthylester $C_{10}H_{21}O_2N = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Dipropylamin und 1 Mol.-Gew. Bromessigester (v. BRAUN, *B.* **40**, 3941). — Flüssig. Kp: 204° (geringe Zers.); Kp_{15}: 104°. — Gibt mit Bromcyan Bromessigester, Dipropylcyamid und vielleicht auch N-Propyl-N-cyan-aminoessigester $C_3H_7\cdot N(CN)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$.

Nitril, Dipropylaminoacetonitril, Cyanmethyl-dipropyl-amin $C_8H_{16}N_2 = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Dipropylamin und 1 Mol.-Gew. Chloracetonitril in Äther (HENRY, DEWAEL, *Bull. Acad. roy. Belgique* **1904**, 904; H., *R.* **24**, 173). Aus Glykolsäurenitril und Dipropylamin (HENRY, DEWAEL, *Bull. Acad. roy. Belgique* **1904**, 905; *C.* **1904** II, 1377; H., *R.* **24**, 173). Man gibt zu einer auf dem Wasserbade erwärmten Lösung von Formaldehyd und Natriumdisulfit zunächst Dipropylamin und dann KCN in wenig Wasser (v. BRAUN, *B.* **40**, 3940). — Kp: 200—202° (H., D.; H.); Kp_{12}: 89—90° (v. B.). — Gibt mit Bromcyan im geschlossenen Rohr bei 100° Dipropylcyanamid, Bromacetonitril und N-Propyl-N-cyan-aminoacetonitril (v. B.).

Dipropylaminoessigsäurenitril-jodmethylat, Dipropylaminoacetonitril-jodmethylat, Methyl-cyanmethyl-dipropyl-ammoniumjodid $C_9H_{19}N_2I = (CH_3)(CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2NI\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus Dipropylaminoacetonitril und Methyljodid (v. BRAUN, *B.* **40**, 3940). — Blättchen (aus Äther); erweicht bei 130°, schmilzt bei 150° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol.

Dipropylaminoessigsäure-hydroxypropylat, Tripropyl-carboxymethyl-ammoniumhydroxyd, Ammoniumbase des Dipropylaminoessigsäure-propylbetains, Ammoniumbase des Tripropylbetains $C_{11}H_{25}O_3N = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Die Base bezw. ihr Anhydrid („Tripropylbetain") entsteht: Bei der Oxydation von Tripropyl-äthylal-ammoniumhydroxyd mit Silberoxyd (STOERMER, PRALL, *B.* **30**, 1512). Beim Behandeln von Tripropyl-[carbäthoxy-methyl]-ammoniumchlorid $(C_3H_7)_3NCl\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (s. u.) in Wasser mit Silberoxyd (CHANCEL, *Bl.* [3] **9**, 236). — Äußerst hygroskopisch. — Salze $C_{11}H_{24}O_2N\cdot Ac = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_3N(Ac)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. $C_{11}H_{24}O_2N\cdot Cl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 184°. Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, unlöslich in Äther (ST., P.). — Pikrat s. Syst. No. 523. — $C_{11}H_{24}O_2N\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 116°. Löslich in Alkohol, schwer in Wasser, sehr wenig in Äther (ST., P.). — $2\,C_{11}H_{24}O_2N\cdot Cl + PtCl_4 + 2\,H_2O$. Orangerote Krystalle, die bei 90—95° im Krystallwasser schmelzen, dann wieder fest werden und zum zweiten Mal oberhalb 150° unter Zers. schmelzen. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (ST., P.).

Dipropylaminoessigsäuremethylester-jodpropylat, Tripropyl-[carbomethoxy-methyl]-ammoniumjodid $C_{12}H_{26}O_2NI = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_3NI\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Tripropylamin und Jodessigsäuremethylester (WEDEKIND, *B.* **35**, 773). — Rhombische (FOCK, *B.* **35**, 774) Prismen (aus Wasser). F: 173—174°.

Dipropylaminoessigsäureäthylester-chlorpropylat, Tripropyl-[carbäthoxy-methyl]-ammoniumchlorid $C_{13}H_{28}O_2NCl = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_3NCl\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Tripropylamin und 1 Mol.-Gew. Chloressigsäureäthylester bei 100° (CHANCEL, *Bl.* [3] **9**, 236). — Gibt beim Behandeln mit Silberoxyd und Wasser Tripropylbetain (s. o.). — $C_{13}H_{28}O_2N\cdot Cl + AuCl_3$. Gelb. Sehr wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — $2\,C_{13}H_{28}O_2N\cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbene Tafeln. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

Dipropylaminoessigsäurenitril-brompropylat, Dipropylaminoacetonitril-brompropylat, Cyanmethyl-tripropyl-ammoniumbromid $C_{11}H_{23}N_2Br = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_3NBr\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus Tripropylamin und Bromacetonitril (v. BRAUN, *B.* **41**, 2119). — Hygroskopische Masse. F: 167° (Zers.). Löslich in Alkohol.

Diisobutylaminoessigsäurenitril, Diisobutylaminoacetonitril, Cyanmethyl-diisobutyl-amin $C_{10}H_{20}N_2 = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_2N\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus Diisobutylamin, Formaldehyd, Natriumdisulfit und KCN in wäßr. Lösung analog der Dimethylverbindung (S. 346) (v. BRAUN, *B.* **40**, 3941). — Basisch riechendes Öl. Kp_{11}: 95—96°. — Gibt mit Bromcyan bei 100° Bromacetonitril und Diisobutylcyanamid (?).

Methyl-[β-oxy-äthyl]-aminoessigsäure, Methyl-[β-oxy-äthyl]-glycin $C_5H_{11}O_3N = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Sarkosin und Äthylenoxyd in wäßr. Lösung bei 80—90° (E. KNORR, L. KNORR, *A.* **307**, 201). — Hygroskopische Nadeln. F: 132—133°. Reagiert neutral. — $Cu(C_5H_{10}O_3N)_2$. Ultramarinblaue tafelförmige Krystalle. Ziemlich löslich in kaltem Wasser.

b) Derivate, welche durch Kuppelung der Aminogruppe mit Oxoverbindungen hervorgehen.

Dimolekulares Methylenaminoacetonitril $C_6H_8N_4 = (CH_2:N\cdot CH_2\cdot CN)_2$ s. Bd. II, S. 89.

Isopropylidenaminoessigsäure-isopropylidenhydrazid $C_8H_{15}ON_3 = (CH_3)_2C:N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Aus Glycinhydrazid und überschüssigem Aceton auf dem Wasserbade (CURTIUS, LEVY, *J. pr.* [2] **70**, 104). — Sehr hygroskopische Nadeln. Schmilzt unscharf bei 79°; zersetzt sich bei 215°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Methylalkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in kaltem Ligroin.

Carbylaminoessigsäure, Isocyanessigsäure $C_3H_3O_2N = {>}C:N\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *V.* Im Krötengift (CALMELS, *Bl.* [2] **42**, 266). — *B.* Aus Bromessigsäure und AgCN oder aus Glycin mit Chloroform und Kali (CALMELS). — Riecht unangenehm. Verflüchtigt sich langsam im Vakuum. — Zerfällt beim Behandeln mit Alkalien und auch schon an der Luft in Ameisensäure und Glycin. Das Kaliumsalz entwickelt beim Erwärmen Methylcarbylamin. Sehr giftig.

[Methyl-acetonyl-methylen]-aminoessigsäure-äthylester, Anhydro-acetylaceton-glycinäthylester $C_9H_{15}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Acetylaceton mit Glycinäthylester (E. FISCHER,

B. **34**, 438). — Nadeln (aus Petroläther). F: 68° (korr.). Ziemlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol.

c) Derivate, welche durch Kuppelung der Aminogruppe mit Monocarbonsäuren oder Polycarbonsäuren hervorgehen.

Formylaminoessigsäure, Formylglycin $C_3H_5O_3N = OHC\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Glycin mit wasserfreier 98,5%iger Ameisensäure auf 100° (E. FISCHER, WARBURG, *B.* **38**, 3999). — Blättchen (aus Wasser oder Alkohol). Schmilzt bei 153—154° (korr.) unter Gasentwicklung. Sehr leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in Aceton und Essigester, sehr wenig in Äther und Benzol. Schmeckt stark sauer.

Formylaminoacetylchlorid, Formylglycylchlorid $C_3H_4O_2NCl = OHC\cdot NH\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Aus Formylglycin, Acetylchlorid und PCl_5 (MAX, *A.* **369**, 285). — Krystalle (aus Acetylchlorid). Zersetzt sich unter Schäumen gegen 100°. Löslich in heißem Chloroform und Benzol, schwer löslich in Äther.

Acetylaminoessigsäure, Acetylglycin, Acetursäure $C_4H_7O_3N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Acetamid und Chloressigsäure bei 150° (JAZUKOWITSCH, *Z.* **1868**, 79). Durch Eintragen von Brenztraubensäure in eine mit Ammoniumcarbonat neutralisierte Glyoxylsäurelösung (ERLENMEYER jun., *B.* **36**, 2526). Beim Kochen von in Äther verteiltem Acetylchlorid mit Glycinsilber (KRAUT, HARTMANN, *A.* **133**, 105), neben anderen Produkten (CURTIUS, *B.* **17**, 1665). Durch 4-stdg. Kochen von 40 Tln. Glycin mit 60 Tln. Essigsäureanhydrid und 250 Tln. Benzol (C., *B.* **17**, 1664). — *Darst.* Man erwärmt unter Umschütteln 1 Mol.-Gew. reines, gepulvertes, trocknes Glycin mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. reinem Essigsäureanhydrid auf 100°, bis die Masse unter Aufschäumen breiig wird, kühlt rasch ab, löst in wenig Wasser, leitet, falls die Lösung braunrot ist, Chlor bis zur Gelbfärbung ein und läßt krystallisieren (RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] **52**, 437). — Lange speerförmige Krystalle (aus Wasser). F: 206° (C.). 100 Tle. Wasser von 15° lösen 2,7 Tle. (C.). Ziemlich löslich in kaltem, absol. Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol, sehr wenig löslich in Chloroform, Aceton und Eisessig (C.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,3 \times 10^{-4}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 190). Gibt mit konz. Salzsäure und Schwefelsäure in der Kälte sehr unbeständige Verbindungen, mit Basen meist beständige Salze (C.). — Zerfällt beim Kochen mit wäßr. Alkalien oder Säuren in Glycin und Essigsäure (C.). Entwickelt mit höchst konz. Salpetersäure in der Kälte 1 Mol. N_2O (FRANCHIMONT, *R.* **6**, 141). Acetursäure gibt mit Eisenchlorid eine Rotfärbung, mit Phenol und unterchlorigsauren Salzen eine Blaufärbung (C.).

$NH_4C_4H_6O_3N + H_2O$. Nadeln oder große schmale Tafeln. Verliert beim Kochen mit Wasser oder Alkohol alles Ammoniak. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, sehr wenig im absol. Alkohol (C., *B.* **17**, 1669). — $Cu(C_4H_6O_3N)_2 + 4H_2O$ (LEY, *B.* **42**, 368). Himmelblaue Nadeln oder Prismen. Wird etwas oberhalb 120° wasserfrei (C.). Sehr leicht löslich in Wasser und heißem absol. Alkohol (C.). Leitfähigkeit: L. — $AgC_4H_6O_3N_2$. Blättchen. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in absol. Alkohol (C.). — $Ba(C_4H_6O_3N_2)_2 + 5H_2O$. Bleibt beim Verdunsten der wäßr. Lösung gallertartig zurück; überschichtet man es dann mit verd. Alkohol, so krystallisiert es nach längerer Zeit in Nadeln. Verliert zwischen 90° und 205° nur einen Teil seines Krystallwassers, schmilzt gegen 200° und zersetzt sich bei 250—260°. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absol. Alkohol (C.).

$TlC_4H_6O_3N_2 + 2(?)H_2O$. Kleine Krystalle. Leicht löslich in Wasser (C.).

Methylester $C_5H_9O_3N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *Darst.* Aus dem Silbersalz des N-Acetyl-glycins und Methyljodid in Äther (CURTIUS, *B.* **17**, 1672). — Tafeln (aus Äther). F: 58,5°. Kp_{712}: 254°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Benzol, ziemlich schwer in kochendem Äther. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Äthylester $C_6H_{11}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des N-Acetyl-glycins und Äthyljodid (CURTIUS, *B.* **17**, 1672). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff unter Kühlung in die absolut-alkoh. Lösung von N-Acetyl-glycin (C.; RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] **52**, 438). — Lange, rechtwinklige, hygroskopische Tafeln (aus Äther). F: 48° (C.). Der völlig reine Ester siedet unter 712 mm Druck unzersetzt bei 260° (C.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (C.; R.). Schmeckt bitter (vgl. R., *J. pr.* [2] **52**, 439). — Zerfällt durch Einw. von Chlorwasserstoff auf die alkoh. Lösung oberhalb 40° in Essigsäureäthylester und salzsauren Glycinäthylester (C.; R.). Gibt mit Chlor in wäßr.-alkal. Lösung Acetylglykolsäure-äthylester $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (C.). Mit Hydrazinhydrat entstehen Acetursäurehydrazid $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$ und Diacetursylhydrazin $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (S. 355) (R.).

Chloracetyl-aminoessigsäure-äthylester, Chloracetyl-glycin-äthylester $C_6H_{10}O_3NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus salzsaurem Glycinäthylester und Chloressigester in wäßr.-alkal. Lösung (DIELS, HEINTZEL, *B.* **38**, 304). Man leitet in eine

Suspension von 1,7 g Diazoacetylglycinäthylester $N_2CH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 3642) in 100 ccm absol. Äther trocknen Chlorwasserstoff ein (CURTIUS, DARAPSKY, *B.* **39**, 1378). — Rechteckige Tafeln (aus Essigester + Petroläther) (DIE., H.); Nadeln (aus siedendem Ligroin) (C., DA.). F: 62—63° (DIE., H.; C., DA.). Ziemlich löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther, schwerer in Chloroform, Benzol, kaum in Petroläther (DIE., H.).

Dijodacetyl-aminoessigsäure-äthylester, Dijodacetyl-glycin-äthylester $C_6H_9O_3NI_2$ = $CHI_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1,7 g Diazoacetylglycinäthylester (Syst. No. 3642) in 100 ccm absol. Äther durch 2,5 g Jod (C., DA., *B.* **39**, 1376). — Krystalle (aus wenig warmem Alkohol). Schmilzt bei 127—128° zu einer braunroten Flüssigkeit. Schwer löslich in Wasser, Äther und Ligroin, leicht in warmem Alkohol, Benzol und Chloroform.

Acetylaminoessigsäurechlorid, Acetylglycylchlorid, Acetursäurechlorid $C_4H_6O_2NCl = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Aus Acetursäure, Acetylchlorid und PCl_5 (MAX, *A.* **369**, 286). — Tafeln (aus Acetylchlorid). Zersetzt sich zwischen 115° und 118°. Leicht löslich in Benzol, löslich in absol. Alkohol und Chloroform.

Acetylaminoessigsäureamid, Acetylglycinamid, Acetursäureamid $C_4H_8O_2N_2$ = $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Acetursäureäthylester und wäßr. Ammoniak (CURTIUS, *B.* **17**, 1674). — Große Tafeln (aus Wasser). F: 137°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Abgabe von NH_3.

Chloracetyl-diglycinamid $C_6H_{10}O_3N_3Cl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Aus Diglycinamid und Chloracetylchlorid in Gegenwart von $NaHCO_3$ (BERGELL, FEIGL, *H.* **54**, 278). — Dünne Prismen (aus Alkohol). F: 174°. Schwer löslich in Aceton, Chloroform, kaltem Alkohol, fast unlöslich in Äther, Petroläther, Benzol. Liefert bei der Einw. von 25%igem Ammoniak die Verbindung $\begin{matrix}H_2C\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\\ OC\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\end{matrix}\!\!>\!NH$ (Syst. No. 3889).

Acetylaminoessigsäurehydrazid, Acetylglycinhydrazid, Acetursäurehydrazid, Acetury lhydrazin $C_4H_9O_2N_3 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Entsteht neben Diaceturylhydrazin (s. u.) bei kurzem Stehen von 1 Mol.-Gew. reinem Acetursäureäthylester mit 1 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat; man schüttelt das Produkt mit Alkohol aus, wobei nur Acetursäurehydrazid gelöst wird (RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] **52**, 442). — Lange Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 115°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Salpetrige Säure erzeugt Acetursäureazid, das schon im Exsiccator in N_2 und Acetaminomethyl-carbonimid $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot N:CO$ (Bd. III, S. 36) zerfällt.

Acetursäure-acetylhydrazid, N-Acetyl-N'-aceturyl-hydrazin $C_6H_{11}O_3N_3 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Glycinhydrazid und überschüssigem Acetanhydrid (CURTIUS, LEVY, *J. pr.* [2] **70**, 105). — Nadeln (aus heißem Aceton). F: 183,5°. Sehr leicht löslich in Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol und Eisessig, schwer in siedendem Chloroform, unlöslich in Äther und Benzol.

N.N'-Diaceturyl-hydrazin $C_8H_{14}O_4N_4 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben Aceturylhydrazin (s. o.) aus Acetursäureäthylester und Hydrazinhydrat (RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] **52**, 443). — Krystallpulver. F: 250° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Alkohol.

Methyl-acetyl-aminoessigsäure, Methyl-acetyl-glycin, N-Methyl-acetursäure $C_5H_9O_3N = CH_3\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei 6-stdg. Kochen von 4 g Sarkosin mit 6 g Essigsäureanhydrid und 25 g Benzol (PAULMANN, *C.* **1895** I, 327). — Krystalle. F: 134—135°. Leicht löslich in Wasser. — $Cu(C_5H_8O_3N)_2 + H_2O$. Wird aus der konz. wäßr. Lösung durch Alkohol als blaugrünes Pulver gefällt. — $AgC_5H_8O_3N$. Nadeln.

[d-α-Brom-propionyl]-aminoessigsäure, [d-α-Brom-propionyl]-glycin $C_5H_8O_3NBr = CH_3\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Glycin und d-α-Brom-propionylchlorid in doppeltnormaler Natronlauge (E. FISCHER, *B.* **41**, 851). — Nadeln (aus Toluol); Prismen (aus Wasser und Essigester). F: 122—123° (korr.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und heißem Essigester, schwerer in Äther, Chloroform, fast unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D^{18}$: +38,3° (in Wasser; 0,3589 g in 3,5457 g Lösung).

[l-α-Brom-propionyl]-aminoessigsäure, [l-α-Brom-propionyl]-glycin $C_5H_8O_3NBr = CH_3\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Glycin und l-α-Brom-propionylchlorid in n-Natronlauge (E. FISCHER, *B.* **40**, 507). Durch Verseifen des [l-α-Brom-propionyl]-glycinäthylesters (s. S. 356) (E. F., WARBURG, *A.* **340**, 165). — Sternförmig verwachsene Prismen (aus 10 Tln. warmem Essigester + Petroläther). F: 120° (korr.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und heißem Essigester, ziemlich schwer in heißem Äther. $[\alpha]_D^{20}$: —35,27° (in Wasser; 0,3212 g Substanz in 3,9608 g Lösung); $[\alpha]_D^{20}$: —46,6° (in Alkohol; 0,3181 g Substanz in 3,1070 g Lösung). — Gibt mit Wasser und Silbercarbonat aktives Lactylglycin $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$, das bei der Hydrolyse l-Milchsäure gibt. — $AgC_5H_7O_3NBr$. Nädelchen.

[dl-α-Brom-propionyl]-aminoessigsäure, [dl-α-Brom-propionyl]-glycin $C_5H_8O_3NBr$ = $CH_3 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Glycin und α-Brom-propionylbromid (E. FISCHER, AXHAUSEN, *A.* **340**, 128). Aus [dl-α-Brom-propionyl]-glycinäthylester durch Verseifen mit verd. Alkali (E. FISCHER, AXHAUSEN, *A.* **340**, 130). — Blättchen (aus heißem Chloroform). Sintert gegen 100°; F: 104° (korr.) (E. F., A.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, sehr wenig in kaltem Chloroform, fast unlöslich in Petroläther (E. F., A.). — Gibt mit Silbercarbonat und Wasser dl-Lactylglycin (E. FISCHER, *B.* **40**, 493).

[α.β-Dibrom-propionyl]-aminoessigsäure, [α.β-Dibrom-propionyl]-glycin $C_5H_7O_3NBr_2$ = $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Glycin und α.β-Dibrom-propionylchlorid in alkal. Lösung bei 0° (E. FISCHER, *B.* **37**, 2509). — Nadeln oder Prismen (aus Äther + Petroläther). F: 147—148° (korr.). Zersetzt sich gegen 170°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, schwer in Benzol und Chloroform, sehr wenig in Äther, fast unlöslich in Petroläther. — Wird durch Alkali, Alkalicarbonat oder NH_3 schon in kalter wäßr. Lösung unter HBr-Abspaltung angegriffen. Beim Kochen mit Silbernitratlösung erfolgt Abscheidung von AgBr.

[l-α-Brom-propionyl]-aminoessigsäure-äthylester, [l-α-Brom-propionyl]-glycinäthylester $C_7H_{12}O_3NBr$ = $CH_3 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Glycinäthylester und l-α-Brom-propionsäurechlorid (E. FISCHER, WARBURG, *A.* **340**, 165). — F: 50—52°.

[dl-α-Brom-propionyl]-aminoessigsäure-äthylester, [dl-α-Brom-propionyl]-glycin-äthylester $C_7H_{12}O_3NBr$ = $CH_3 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Glycinäthylester und α-Brom-propionylbromid in äther. Lösung (E. FISCHER, AXHAUSEN, *A.* **340**, 129). — Nadeln (aus heißem Ligroin). Sintert bei 53°, schmilzt bei 55,5° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, wenig in kaltem Wasser, sehr wenig in Petroläther.

[α-Brom-butyryl]-aminoessigsäure, [α-Brom-butyryl]-glycin $C_6H_{10}O_3NBr$ = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Glycin und α-Brom-butyrylchlorid (E. FISCHER, RASKE, *A.* **340**, 181). — F: 101—105° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, etwas schwerer in Wasser und Äther, fast unlöslich in Petroläther.

[d-α-Brom-isovaleryl]-aminoessigsäure, [d-α-Brom-isovaleryl]-glycin $C_7H_{12}O_3NBr$ = $(CH_3)_2CH \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Chlorid der rechtsdrehenden α-Brom-isovaleriansäure und Glycin in doppeltnormaler Natronlauge (E. FISCHER, SCHEIBLER, *B.* **41**, 2898). — Prismen (aus Wasser). F: 119—120° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Essigester und Aceton, löslich in Äther und Benzol, fast unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: +47,5° (in absol. Alkohol; 0,1608 g Substanz in 1,5860 g Lösung). — Gibt in Wasser mit Silberoxyd aktives [α-Oxy-isovaleryl]-glycin $(CH_3)_2CH \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Liefert mit flüssigem Ammoniak in geschlossenem Rohr bei 25° [d-Valyl]-glycin (S. 428) (E. F., SCH., *A.* **363**, 163).

[dl-α-Brom-isovaleryl]-aminoessigsäure, [dl-α-Brom-isovaleryl]-glycin $C_7H_{12}O_3NBr$ = $(CH_3)_2CH \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus inaktivem α-Brom-isovalerylchlorid und Glycin in Natronlauge (E. FISCHER, SCHENKEL, *A.* **354**, 13). — Prismen (aus Wasser). Sintert bei 136°; F: 139—141° (korr.) (Gasentw.). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Essigester und Aceton, löslich in Chloroform und Benzol, unlöslich in Petroläther. — Gibt mit 25%igem Ammoniak bei 100° dl-Valyl-glycin neben anderen Produkten.

[d-α-Brom-isocapronyl]-aminoessigsäure, [d-α-Brom-isocapronyl]-glycin $C_8H_{14}O_3NBr$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 1,5 Mol.-Gew. Glycin und 1 Mol.-Gew. d-α-Brom-isocapronylchlorid in n-Natronlauge (E. FISCHER, *B.* **39**, 2910). — Vierseitige, an einer Ecke abgeschnittene Blättchen (aus 12 Tln. kochendem Wasser), sternförmig gruppierte Spieße (aus Alkohol). F: 85—86° (korr.). Leicht löslich in Aceton, Essigester und Äther, schwer in Chloroform, Benzol und Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: +62,0° (in Alkohol; 0,3602 g Substanz in 3,9113 g Lösung).

[dl-α-Brom-isocapronyl]-aminoessigsäure, [dl-α-Brom-isocapronyl]-glycin $C_8H_{14}O_3NBr$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Glycin in n-Natronlauge und dl-α-Brom-isocapronylchlorid (E. FISCHER, BRUNNER, *A.* **340**, 142), oder dl-α-Brom-isocapronylbromid (E. F., GLUUD, *A.* **369**, 250). — Nadeln (aus 15 Tln. heißem Wasser). F: 135° (korr.) (E. F., B.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, Äther, sehr wenig in Wasser, Benzol, Toluol, Chloroform, fast unlöslich in Petroläther (E. F., B.). — Gibt mit wäßr. Methylamin [α-Methylamino-isocapronyl]-glycin, mit wäßr. Dimethylamin [α-Dimethylamino-isocapronyl]-glycin, mit alkoh. Trimethylamin bei 100° oder mit Pyridin und Wasser auf dem Wasserbade [α-Oxy-isocapronyl]-glycin (E. F., G., *A.* **369**, 273).

Methyl-[dl-α-brom-isocapronyl]-aminoessigsäure, [dl-α-Brom-isocapronyl]-sarkosin $C_9H_{16}O_3NBr$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Sarkosin und dl-α-Brom-isocapronylbromid in n-Natronlauge (E. FISCHER, GLUUD, *A.* **369**, 272). —

Nadeln oder Prismen (aus hochsiedendem Ligroin). Schmilzt unscharf gegen 90°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, löslich in heißem Wasser, ziemlich schwer löslich in Petroläther.

[akt.-α-Brom-β-methyl-β-äthyl-propionyl]-aminoessigsäure, [akt.-α-Brom-β-methyl-β-äthyl-propionyl]-glycin $C_8H_{14}O_3NBr = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus aktivem α-Brom-β-methyl-β-äthyl-propionylchlorid (Bd. II, S. 332) und Glycin in n-Natronlauge (ABDERHALDEN, HIRSCH, SCHULER, *B.* **42**, 3402). — Nädelchen (aus Wasser). Beginnt bei 85° zu sintern, ist bei 91—92° (korr.) geschmolzen. Sehr leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Äther, Essigester, Chloroform, Aceton, löslich in Wasser, Benzol, unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: +64,42° (in absol. Alkohol; 0,1890 g Substanz in 4,2550 g Lösung). — Gibt mit NH_3 [d-Isoleucyl]-glycin $C_2H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

[Diäthylbromacetyl]-aminoessigsäure-äthylester, [Diäthylbromacetyl]-glycinäthylester $C_{10}H_{18}O_3NBr = (C_2H_5)_2CBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Diäthylbromessigsäurechlorid und salzsaurem Glycinäthylester in n-Natronlauge (ROSENMUND, *B.* **42**, 4478). — Krystalle (aus Petroläther). F: 35—36°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol. — Gibt mit methylalkoholischem Ammoniak bei 40—50° [Diäthylbromacetyl]-glycinamid.

[Diäthylbromacetyl]-aminoessigsäure-amid, [Diäthylbromacetyl]-glycin-amid $C_8H_{15}O_2N_2Br = (C_2H_5)_2CBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus [Diäthylbromacetyl]-aminoessigsäure-äthylester mit methylalkoholischem Ammoniak bei 40—50° (R., *B.* **42**, 4479). — Krystalle (aus heißem Wasser). F: 109—110°. — Gibt beim Erhitzen mit methylalkoholischem Ammoniak oder Pyridin auf 100—105° zwei stereoisomere [α-Äthyl-crotonyl]-glycinamide $CH_3\cdot CH\!:\!C(C_2H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ (s. u.).

Laurylaminoessigsäure, Laurylglycin $C_{14}H_{27}O_3N = CH_3\cdot[CH_2]_{10}\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem durch Einw. von Thionylchlorid auf Laurinsäure erhaltenen rohen Laurylchlorid in äther. Lösung und Glycin, gelöst in n-Natronlauge (BONDI, *Bio. Z.* **17**, 546). — Krystallinische Masse. F: 117,5°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem, leichter in warmem Chloroform, Aceton, Essigester; schwer löslich in Äther; unlöslich in Petroläther. — $NaC_{14}H_{26}O_3N$. Lange Nadeln.

Palmitylaminoessigsäure, Palmitylglycin $C_{18}H_{35}O_3N = CH_3\cdot[CH_2]_{14}\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Palmitinsäurechlorid und Glycin in Natronlauge (BONDI, FRANKL, *Bio. Z.* **17**, 552). — Krystalle (aus Aceton). F: 121° (unscharf). Unlöslich in Wasser und Petroläther, wenig löslich in kaltem, leicht in heißem Benzol, Chloroform, Aceton, Äther; leicht löslich in Alkohol.

[α-Äthyl-crotonyl]-aminoessigsäure-amid, [α-Äthyl-crotonyl]-glycin-amid vom Schmelzpunkt 122° $C_8H_{14}O_2N_2 = CH_3\cdot CH\!:\!C(C_2H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus [Diäthylbromacetyl]-glycin-amid $(C_2H_5)_2CBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ durch Erhitzen mit methylalkoholischem Ammoniak oder Pyridin auf 100—105°, neben einem Stereoisomeren (s. u.) (ROSENMUND, *B.* **42**, 4480). — Prismen. F: 122°. — Lagert Brom an.

[α-Äthyl-crotonyl]-aminoessigsäure-amid, [α-Äthyl-crotonyl]-glycin-amid vom Schmelzpunkt 87—88° $C_8H_{14}O_2N_2 = CH_3\cdot CH\!:\!C(C_2H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Siehe oben beim Stereoisomeren. — Krystalle. F: 87—88° (R., *B.* **42**, 4480).

Oxamidsäure-N-essigsäure, N-Carboxymethyl-oxamidsäure $C_4H_5O_5N = HO_2C\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Oxalsäure-äthylester-chlorid $ClOC\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ mit 1 Mol.-Gew. trocknem salzsaurem Glycinäthylester in Benzol entsteht der Diäthylester, welcher mit Kalk und Wasser verseift werden kann (KERP, UNGER, *B.* **30**, 583; KRAEMER, *B.* **39**, 4386). Aus N-Carboxymethyl-oxamid $H_2N\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ durch Baryt (KERP, UNGER, *B.* **30**, 582). Aus Glycylglycin durch Oxydation mit Calciumpermanganat (POLLACK, *B. Ph. P.* **7**, 18). — Das Calciumsalz gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 100° in geschlossenem Rohr oder beim Kochen mit Kalkmilch Oxalsäure und Glycin (KR.). Gibt keine Biuretreaktion (P., *B. Ph. P.* **7**, 17). — $Ag_2C_4H_3O_5N$. Niederschlag (KERP, UNGER). — $CaC_4H_3O_5N + 4H_2O$. Tafeln und Prismen mit aufgesetzten Pyramiden. Schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in organischen Solvenzien (P.).

Oxamid-N-essigsäure, N-Carboxymethyl-oxamid $C_4H_6O_4N_2 = H_2N\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Oxamäthan $H_2N\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ und aminoessigsaurem Kalium in wäßr. Lösung (KERP, UNGER, *B.* **30**, 581). — Farblose Nadeln. Bräunt sich bei 214°; schmilzt unter Zers. bei 224—228°. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, sonst nahezu unlöslich. — Wird schon in der Kälte von $Ba(OH)_2$ in N-Carboxymethyl-oxamidsäure (s. o.)

übergeführt. — $KC_4H_5O_4N_2 + 2H_2O$. Spieße. — $AgC_4H_5O_4N_2$. Weißer lichtbeständiger Niederschlag.

Oxalyl-bis-aminoessigsäure, Oxalyldiglycin, Oxamid-N.N'-diessigsäure, N.N'-Bis-[carboxymethyl]-oxamid $C_6H_8O_6N_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man versetzt 2 g Glycin, gelöst in Kalilauge (1,6 g KOH + 18 ccm Wasser), mit 2 g Oxalester unter Kühlung und säuert dann mit verd. Schwefelsäure an (KERP, UNGER, *B.* **30**, 579). — Nadeln. Schmilzt beim raschen Erhitzen unter Zers. bei 250°. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol usw. — $Ag_2C_6H_6O_6N_2$. Käsiger Niederschlag.

Oxalyl-bis-[aminoessigsäure-methylester], Oxamid-N.N'-bis-essigsäure-methylester $C_8H_{12}O_6N_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Oxalyl-bis-aminoessigsäure und Methyljodid in Methylalkohol (KERP, UNGER, *B.* **30**, 581). — Blättchen. F: 138—140°.

Oxamidsäure-N-essigsäure-diäthylester $C_8H_{13}O_5N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus trocknem salzsaurem Glycinäthylester, verteilt in Benzol, und Oxalsäure-äthylester-chlorid (KERP, UNGER, *B.* **30**, 583). — Flüssig. Kp_{12}: 197—198°. D^{20}: 1,183.

Monoäthylester der Oxalyl-bis-aminoessigsäure, Oxamid-N.N'-diessigsäure-monoäthylester $C_8H_{12}O_6N_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 0,9 g Glycin, gelöst in 0,5 g KOH und 2—3 ccm Wasser, mit 2,4 g Oxamidsäure-N-essigsäure-diäthylester; man fällt die filtrierte Lösung durch verd. Salzsäure (K., U., *B.* **30**, 583). — F: 164—165°.

Cyanacetyl-aminoessigsäure-äthylester, Cyanacetyl-glycin-äthylester, Cyan-acetursäure-äthylester $C_7H_{10}O_3N_2 = NC\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus salzsaurem Glycinäthylester und Cyanessigester in wäßr.-alkal. Lösung (DIELS, HEINTZEL, *B.* **38**, 304). — Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: 100—101°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol, schwer in Äther, Petroläther.

Fumaryl-bis-aminoessigsäure, Fumaryldiglycin $C_8H_{10}O_6N_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Diäthylesters (s. u.) mit Natronlauge (E. FISCHER, KÖNIGS, *B.* **37**, 4594). — Blättchen. F: 290° (korr.) (Zers.). Löslich in ca. 60 Tln. heißem und ca. 1200 Tln. kaltem Wasser. Gibt beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak (D: 0,91) und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Barytwasser inaktives Asparagylglycin $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Syst. No. 372).

Diäthylester $C_{12}H_{18}O_6N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Fumarsäurechlorid und Glycinäthylester in Äther (E. FISCHER, KÖNIGS, *B.* **37**, 4594). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 211° (korr.). Löslich in ca. 75 Tln. heißem und ca. 1000 Tln. kaltem Wasser.

d) Derivate, welche durch Kuppelung der Aminogruppe mit Kohlensäure hervorgehen.

Carboxyaminoessigsäure, Glycin-N-carbonsäure, „Carbaminoessigsäure" $C_3H_5O_4N = HO_2C\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Calciumsalz entsteht beim Schütteln einer mit CO_2 gesättigten wäßr. Lösung von Glycin mit Kalkmilch (SIEGFRIED, *H.* **44**, 90). Das Bariumsalz entsteht beim Einleiten von CO_2 in eine Lösung von Glycin in Barytwasser bei 0° (S., *B.* **39**, 398); beim Eintragen von Glycincarbonsäureanhydrid $\begin{matrix} HN\cdot CH_2\cdot CO \\ OC—\ —O \end{matrix}$ (Syst. No. 4298) bei 0° in die berechnete Menge Barytwasser (LEUCHS, *B.* **39**, 860). — In freiem Zustande nicht bekannt (vgl. L., *B.* **39**, 858). — $CaC_3H_3O_4N$ (bei 100°). Krystalle. Leicht löslich in Wasser. Spaltet beim Erwärmen mit Wasser $CaCO_3$ ab (S., *H.* **44**, 90). — $BaC_3H_3O_4N$. Nadeln oder Prismen. Enthält nach SIEGFRIED (*B.* **39**, 398), bei 80—85° getrocknet, kein Wasser, nach LEUCHS $1H_2O$, das über P_2O_5 bei 105° unter 12 mm Druck abgegeben wird. Schwer löslich in Wasser; die Lösung reagiert stark alkalisch (L.). Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser und etwas Ammoniumcarbonat in $BaCO_3$ und Glycin (S., *B.* **39**, 398).

Carbomethoxy-aminoessigsäure, Carbomethoxy-glycin, Urethylan-N-essigsäure $C_4H_7O_4N = CH_3\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Carbomethoxy-glycinäthylester (S. 361) durch 1 Mol.-Gew. n-Natronlauge (LEUCHS, *B.* **39**, 859). — Nadeln (aus Äther). F: 95—96° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in Äther und Chloroform, sehr wenig in Petroläther.

Carbäthoxy-aminoessigsäure, Carbäthoxy-glycin, Urethan-N-essigsäure $C_5H_9O_4N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man stellt aus salzsaurem Glycinester, Chlorameisensäureäthylester und Soda oder Natronlauge den Ester $C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot$

C_2H_5 (S. 361) dar und verseift diesen durch Eindampfen mit konz. Salzsäure (HANTZSCH, METCALF, *B.* **29**, 1682) oder Behandlung mit Normalnatronlauge in der Kälte (E. FISCHER, OTTO, *B.* **36**, 2108). Aus Glycin und Chlorameisensäureäthylester (E. F., O.). — Prismen (aus Äther + Petroläther). F: 67—69° (H., M.), 75° (korr.) (E. F., O.). Leicht löslich außer in Petroläther (E. F., O.), Benzol, Ligroin (H., M.). — Beständig gegen Säuren (H., M.). Liefert in neutraler Lösung mit Silbernitrat Bleiacetat und Mercuronitrat krystallinische Niederschläge; löst in der Wärme reichliche Mengen von Kupferoxyd mit blauer Farbe (E. F., O.).

Ureidoessigsäure, Carbaminyl-glycin, N-Carboxymethyl-harnstoff, Carbamid-N-essigsäure, Hydantoinsäure $C_3H_6O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Hydantoin (Syst. No. 3587) (BAEYER, *A.* **130**, 160), Allantoin (Syst. No. 3774) (B., *A.* **130**, 163) oder von Glykoluril $OC\langle\begin{smallmatrix}NH \cdot CH \cdot NH\\ | \\ NH \cdot CH \cdot NH\end{smallmatrix}\rangle CO$ (RHEINECK, *A.* **134**, 222) mit Barytwasser. Beim Erhitzen von Glycin mit Harnstoff für sich auf 120—125° (HEINTZ, *A.* **133**, 70; GRIESS, *B.* **2**, 106). Beim Kochen von Glycin und Harnstoff in wäßr. Lösung (LIPPICH, *B.* **41**, 2980). Beim Kochen von Glycin mit überschüssigem Harnstoff und überschüssigem Barytwasser (BAUMANN, HOPPE, *B.* **7**, 37; L., *B.* **41**, 2958). Aus schwefelsaurem Glycin und Kaliumcyanat-Lösung in der Wärme (J. WISLICENUS, *A.* **165**, 103). Durch Erwärmen von Glycin mit Kaliumcyanat-Lösung und Ansäuern mit Salzsäure (ANDREASCH, *M.* **23**, 810). Beim Erwärmen des aus Malonamid und Brom erhaltenen Produktes mit Kalilauge (WEIDEL, ROITHNER, *M.* **17**, 188). — Monoklin prismatisch (RAMMELSBERG, *A.* **136**, 280; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 552). Schmilzt unter Schäumen bei 171—173° (KORNDÖRFER, *Ar.* **242**, 628), in geschlossener Capillare bei 163° (L., *B.* **41**, 2959). Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol in der Kälte, sehr leicht bei Siedehitze; nur spurenweise löslich in Äther (GRIESS). 1 Tl. löst sich in 32 Tln. Wasser von 20° und in ca. 200 Tln. 96%igem Alkohol (L., *B.* **41**, 2959). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 308,9 Cal., bei konstantem Druck: 308,4 Cal. (MATIGNON, *A. ch.* [6] **28**, 103). — Zerfällt beim Erhitzen mit rauch. Jodwasserstoffsäure auf 160—170° in Glycin, CO_2 und NH_3 (MENSCHUTKIN, *A.* **153**, 105). Liefert beim Eindampfen mit 25%iger Salzsäure Hydantoin (A.). Gibt mit wäßr. $FeCl_3$ in der Kälte keine, beim Erwärmen eine rote Färbung (L., *B.* **41**, 2959).

Salze. $NH_4C_3H_5O_3N_2 + H_2O$. Nadeln (aus 60%igem Alkohol) (HERZOG, *A.* **136**, 283; LIPPICH, *B.* **41**, 2981). — $NaC_3H_5O_3N_2 + H_2O$. Äußerst leicht lösliche Nadeln (HER.). — $KC_3H_5O_3N_2$. Sechsseitige Säulen und Rhomboeder (RHEINECK, *A.* **134**, 224; HER.). — $Cu(C_3H_5O_3N_2)_2 + H_2O$. Grüne Lamellen (L., *B.* **41**, 2960). — $AgC_3H_5O_3N_2$. Rechteckige Blättchen. Sehr wenig löslich in Wasser (RH.; HER.; L., *B.* **41**, 2959). — $Ba(C_3H_5O_3N_2)_2 + 2H_2O$ (bei 110°). Wird bei wiederholtem Eindampfen im Vakuum in zerfließlichen Nadeln erhalten (L., *B.* **41**, 2959). Wird durch Alkohol aus der konz. wäßr. Lösung in Form von hygroskopischen Flocken gefällt, aus der verd. Lösung als Sirup, der beim Rühren mit Alkohol fest wird (BAEYER, *A.* **130**, 160; HER.; L.). — Quecksilbersalz. Prismen (aus Wasser) (L., *B.* **41**, 2959). — $Pb(C_3H_5O_3N_2)_2 + H_2O$. Zu Warzen vereinigte Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in 90%igem Alkohol (HER.).

ω-Äthyl-ureidoessigsäure, ω-Äthyl-hydantoinsäure, N-Carboxymethyl-N'-äthyl-harnstoff $C_5H_{10}O_3N_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Äthylhydantoin und Bariumhydroxyd (BAILEY, RANDOLPH, *B.* **41**, 2499). — F: 132° (korr.) (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in Äther, Benzol und Chloroform.

Carbamid-N.N'-diessigsäure, N.N'-Bis-[carboxymethyl]-harnstoff, Carbonyldiglycin $C_5H_8O_5N_2 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von siedendem Wasser auf [Carbäthoxy-methyl]-isocyanat $OC:N \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (S. 365) (MOREL, *C. r.* **143**, 119). — Krystalle (aus Wasser). F: 166—168°. In Alkohol leichter löslich als in Wasser. Bildet gut krystallisierende Salze.

Guanidinoessigsäure, Carboxymethyl-guanidin, Guanyl-glycin, Glykocyamin $C_3H_7O_2N_3 = HN:C(NH_2) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Eine wäßr., mit etwas Ammoniak versetzte Lösung von Cyanamid und Glycin bleibt einige Tage stehen (STRECKER, *C. r.* **52**, 1212; *J.* **1861**, 530). Beim Erhitzen von Glycin mit kohlensaurem Guanidin (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] **17**, 477). Aus Monochloressigsäure und einer wäßr. Guanidinlösung bei 2-stdg. Erwärmen auf 60° oder bei 12—15-stdg. Erwärmen auf 37° (RAMSAY, *B.* **41**, 4387). Aus einer Lösung von 12,2 g jodwasserstoffsaurem S-Methyl-isothioharnstoff und 3,2 g KOH in Wasser und 5 g Glycin (WHEELER, MERRIAM, *Am.* **29**, 491). Aus der Verbindung $C_8H_{14}O_4N_6$ (Bd. III, S. 91) durch Kochen mit konz. Salzsäure (SÖLL, STUTZER, *B.* **42**, 4540). — Nadeln (aus Wasser). Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (KORNDÖRFER, *Ar.* **242**, 621; NICOLA, *C.* **1902** II, 296; WHEELER, MERRIAM, *Am.* **29**, 491). 1 Tl. löst sich bei 14,5° in 227 Tln. (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] **17**, 479; vgl. K., *Ar.* **242**, 625), 218 Tln. (RAMSAY, *B.* **41**, 4388), bei 15° in 280—283 Tln. Wasser (NI.); löslicher in heißem Wasser (STRECKER, *C. r.* **52**, 1212; *J.* **1861**, 530; NE., SIE.); fast unlöslich in Alkohol und Äther (NI.; vgl. auch

STR.; NE., SIE.). Hydrolyse des Hydrochlorids: WOOD, *Soc.* **83**, 576. — Wird durch lange fortgesetztes Kochen mit verd. Salzsäure in Glykocyamidin $HN:C<\begin{matrix}NH\cdot CO\\ NH\cdot CH_2\end{matrix}$ (Syst. No. 3587) übergeführt (JAFFÉ, *H.* **48**, 438). Das Hydrochlorid liefert beim Erhitzen auf 140° bis 170° (STRECKER; NICOLA; KORNDÖRFER) oder bei der Einw. von rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr bei 130—140° Glykocyamidin (K.). Wird durch Kochen mit Barytwasser in Glycin, Hydantoinsäure, NH_3 und CO_2 gespalten (K.). Die wäßr. Lösung gibt mit Quecksilberchlorid und Platinchlorid Niederschläge (NI.). Gibt mit Silbernitrat erst auf Zusatz von Natronlauge einen im Überschuß von Natronlauge löslichen Niederschlag (NI.). — Wird im Organismus des Kaninchens in Kreatin übergeführt (JAFFÉ, *H.* **48**, 440; DORNER, *H.* **52**, 225; vgl. CZERNECKI, *H.* **44**, 302).

$Cu(C_3H_6O_2N_3)_2$. Hellblauer Niederschlag (STR.). — $Cu(C_3H_6O_2N_3)_2 + H_2O$. Hellblauer Niederschlag. Wird bei 150—160° noch nicht wasserfrei (K.).

$C_3H_7O_2N_3 + HCl$. Rhombenförmige Prismen (STR.). F: 191° (K.). Leicht löslich in Wasser (J.; NI.) und Alkohol (J.). — Acetat. Nadeln und dünne Prismen. Unlöslich in kalter konz. Essigsäure, leicht löslich in Wasser; spaltet in wäßr. Lösung leicht die freie Base ab (J.). — Pikrat s. Syst. No. 523. — $2C_3H_7O_2N_3 + HCl + AuCl_3$. Krystalle. F: 173° (K.). — $2C_3H_7O_2N_3 + 2HCl + PtCl_4 + 1^1/_2 H_2O$. Wird bei 100° wasserfrei (STR.). — $2C_3H_7O_2N_3 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Prismen. Zersetzt sich bei 198—200° (K.).

Glykocyamidin $C_3H_5ON_3 = HN:C<\begin{matrix}NH\cdot CO\\ NH\cdot CH_2\end{matrix}$ und seine N-Substitutionsprodukte s. Syst. No. 3587.

Eine Verbindung $C_6H_{14}O_4N_6$, die vielleicht als dimolekulare Guanidinoessigsäure aufzufassen ist, s. Bd. III, S. 91.

ω-Methyl-guanidinoessigsäure, N-Methyl-N'-carboxymethyl-guanidin, [Methylaminoiminomethyl]-glycin, Methylglykocyamin $C_4H_9O_2N_3 = CH_3\cdot N:C(NH_2)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bezw. $CH_3\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Zers. des jodwasserstoffsauren Methylglykocyamidins $CH_3\cdot N:C<\begin{matrix}NH\cdot CO\\ NH\cdot CH_2\end{matrix}$ (Syst. No. 3587) mit Silberoxyd und Eindampfen der durch H_2S von Silber befreiten Lösung (KORNDÖRFER, *Ar.* **242**, 638). — Krystallpulver (aus Wasser + Aceton). Schwärzt sich bei 200°, schmilzt gegen 220° unter Zers. — Geht beim Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° in salzsaures Methylglykocyamidin über. Wird durch Kochen mit Barytwasser in Ammoniak, Methylamin, Glycin und Hydantoinsäure gespalten.

Thioureidoessigsäure, Thiocarbaminyl-glycin, N-Carboxymethyl-thioharnstoff, Thiohydantoinsäure $C_3H_6O_2N_2S = H_2N\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Thiohydantoin und Barythydrat auf dem Wasserbade (KLASON, *Ch. Z.* **14** Rep., 200; *C.* **1890** II, 344). — Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser. Mit HgO entsteht Hydantoinsäure.

Isothioureidoessigsäure, Pseudothiohydantoinsäure $C_3H_6O_2N_2S = HN:C(NH_2)\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$ s. Bd. III, S. 251.

Dithiocarbäthoxy-aminoessigsäure, Dithiocarbäthoxy-glycin, Dithiourethan-N-essigsäure $C_5H_9O_2NS_2 = C_2H_5\cdot S_2C\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man setzt 1 Mol.-Gew. salzsaures Glycin mit 3 Mol.-Gew. wäßr. Kalilauge und 1 Mol.-Gew. Schwefelkohlenstoff um und schüttelt die erhaltene wäßr. Lösung des Dikaliumsalzes der Dithiocarbamidsäure-N-essigsäure mit 1 Mol.-Gew. Äthylbromid (KÖRNER, *B.* **41**, 1902). — Weiße Prismen (aus Wasser). F: 123—124°. Leicht löslich in Alkohol und Äther; die gesättigte Lösung in Wasser von 25° ist 0,0816-n.

Dithiokohlensäure-[carboxymethyl]-ester-[carboxymethyl]-amid, N-[Carboxymethyl]-dithiocarbamidsäure-[carboxymethyl]-ester $C_5H_7O_4NS_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man schüttelt 1 Mol.-Gew. salzsaures Glycin mit 3 Mol.-Gew. wäßr. Kalilauge und 1 Mol.-Gew. CS_2 und setzt die erhaltene Lösung des Dikaliumsalzes der Dithiocarbamidsäure-N-essigsäure mit chloressigsaurem Kalium um (K., *B.* **41**, 1903). — Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 80° und ist bei ca. 120° völlig geschmolzen. Leicht löslich in Äther und Alkohol; die gesättigte Lösung in Wasser von 25° ist 0,05-n. — Geht oberhalb 100° oder bei längerem Stehen über konz. Schwefelsäure oder beim Umkrystallisieren aus absol. Alkohol in Rhodaninessigsäure $\begin{matrix}HO_2C\cdot CH_2\cdot N-CS\\ OC\cdot CH_2\end{matrix}>S$ (Syst. No. 4298) über.

Dithiocarbäthoxy-aminoessigsäure-methylester, Dithiocarbäthoxy-glycin-methylester, Dithiourethan-N-essigsäuremethylester $C_6H_{11}O_2NS_2 = C_2H_5\cdot S_2C\cdot NH\cdot CH_2\cdot$

$CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoh. Lösung der Dithiocarbäthoxy-aminoessigsäure (KÖRNER, *B.* **41**, 1902). — Krystalle. F: 75°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Carbomethoxy-aminoessigsäure-äthylester, Carbomethoxy-glycin-äthylester, Urethylan-N-essigsäureäthylester $C_6H_{11}O_4N = CH_3 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus salzsaurem Glycinäthylester und Chlorameisensäuremethylester (LEUCHS, *B.* **39**, 859). — Farb- und geruchloses Öl. Kp_{13}: 127—129° (korr.). Mischt sich mit den meisten Lösungsmitteln; ziemlich schwer löslich in Wasser, schwer in Petroläther.

Carbäthoxy-aminoessigsäure-äthylester, Carbäthoxy-glycin-äthylester, Urethan-N-essigsäureäthylester $C_7H_{13}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus salzsaurem Glycinäthylester und Chlorameisensäureäthylester in Gegenwart von Soda (HANTZSCH, METCALF, *B.* **29**, 1682) oder besser von Natronlauge (E. FISCHER, OTTO, *B.* **36**, 2107). — Prismen (aus absol. Äther). F: 24,5—27° (H., M.), 27—28° (korr.) (E. F., O.). Kp_{12}: 126°; Kp_{16}: 135° (E. F., O.); Kp_{22}: 145—146° (H., M.). Leicht löslich in organischen Mitteln (H., M.), außer in Petroläther (E. F., O.). Löslich in ca. 10 Tln. Wasser bei 20° (E. F., O.). — Löslich in höchst konz. Salpetersäure unter Bildung eines Nitroderivates, aus welchem durch Ammoniak Nitraminessigester (Syst. No. 395) entsteht (H., M.). Die (bei Einw. von 1 At.-Gew. Natrium auf die äther. Lösung des Esters entstehende) Natriumverbindung gibt bei 120° unter Alkoholabspaltung eine Verbindung $C_{10}H_{14}O_6N_2$ (s. u.) (LEUCHS, GESERICK, *B.* **41**, 4174, 4184). Bei der Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf die Natriumverbindung in Äther entsteht Dicarbäthoxy-glycinester (S. 365) (DIELS, NAWIASKY, *B.* **37**, 3677).

Verbindung $C_{10}H_{14}O_6N_2$. *B.* Man erhitzt Natrium-Carbäthoxy-glycinäthylester 3 Stdn. auf 120°, extrahiert mit Äther, trägt den ätherunlöslichen Rückstand in verd. Schwefelsäure ein und äthert aus (LEUCHS, GESERICK, *B.* **41**, 4184). — Nadeln. F: 144—145° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, Eisessig und Aceton, ziemlich leicht in Alkohol, Essigester und heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser und Äther, unlöslich in Petroläther. Die wäßr. Lösung reagiert sauer. Löslich in Sodalösung unter Salzbildung.

Ureidoessigsäureäthylester, Carbaminyl-glycin-äthylester, Hydantoinsäureäthylester $C_5H_{10}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen salzsaurem Glycinäthylester und Kaliumcyanat bei 140—150° (KLASON, *Ch. Z.* **14** Rep., 200; *C.* **1890** II, 344). Aus Hydantoinsäure durch alkoh. Salzsäure bei gewöhnlicher Temp. (BAILEY, *Am.* **28**, 390). — *Darst.* Man rührt ein Gemisch molekularer Mengen von salzsaurem Glycinäthylester und frisch bereitetem Kaliumcyanat in gesättigter wäßr. Lösung heftig bis zum Erscheinen der ersten Krystalle, stellt in ein Kältegemisch und krystallisiert den fast reinen Ester aus 4 Tln. absol. Alkohol um (HARRIES, WEISS, *B.* **33**, 3418; *A.* **327**, 366). — Vieleckige Krystalle (aus Alkohol); Nadeln (aus Wasser). F: 135° (H., W.)., 138,5° (K.). Leicht löslich in heißem Wasser (K.; H., W.), unlöslich in Äther (H., W.). — Beim Schmelzen, sowie beim Erhitzen mit konz. Salzsäure (H., W.) oder mit alkoh. Ammoniak auf 100° entsteht Hydantoin (H., *A.* **361**, 71). Gibt mit Natriumnitrit und Salzsäure Nitrosohydantoinsäureäthylester (H., W.). Liefert mit Natrium- oder Kaliumalkoholat Hydantoin, mit alkoh. Kalilauge Hydantoinsäure (BAILEY, *Am.* **28**, 390). Liefert bei der Anlagerung von HOCN Biuretessigsäureester $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (EPPINGER, *B. Ph. P.* **6**, 291).

Carbamid-N-carbonsäure-N'-essigsäureäthylester, ω-Carboxy-hydantoinsäureäthylester, Allophansäure-ω-essigsäureäthylester $C_6H_{10}O_5N_2 = HO_2C \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Neben Allophansäureester bei längerem Kochen von gleichen Teilen Kaliumcyanat und Chloressigester mit dem 9—10-fachen Vol. 90%igen Alkohols (SAIZEW, *A.* **135**, 229); man kocht das abgeschiedene Chlorkalium wiederholt mit Alkohol aus und destilliert von den vereinigten alkoh. Flüssigkeiten $^9/_{10}$ ab, gibt zum Rückstande genügend Äther und erhält dadurch zwei Schichten, von denen die obere etwas Allophansäureester enthält. Die untere Schicht gießt man in wenig Wasser, worauf man vom ungelösten Allophanester abfiltriert und das Filtrat unter guter Kühlung mit verd. Schwefelsäure versetzt. Den ausgeschiedenen ω-Carboxy-hydantoinsäure-äthylester bindet man an Bleioxyd; man krystallisiert das Bleisalz wiederholt aus Wasser um und zerlegt es mit H_2S. — Schiefe Tafeln. Sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol oder Äther in der Kälte, löslicher in der Wärme. — Entwickelt beim Erhitzen Cyansäure. Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Glykolsäure, Alkohol, CO_2 und NH_3. — $Ba(C_6H_9O_5N_2)_2$ (bei 100°). Mikroskopische Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. — $Pb(C_6H_9O_5N_2)_2$ (bei 100°). Nadeln. Wenig löslich in Alkohol oder Wasser in der Kälte, löslicher in der Wärme.

Allophanyl-aminoessigsäure-äthylester, Allophanyl-glycin-äthylester, ω-Carbaminyl-hydantoinsäure-äthylester, Biuret-ω-essigsäureäthylester $C_6H_{11}O_4N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Hydantoinsäureäthylester, Kaliumcyanat und Schwefelsäure (EPPINGER, *B. Ph. P.* **6**, 291). — Prismatische Nadeln. F: 127° (unkorr.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Aceton. — Wird durch konz. wäßr. Ammoniak in Biuretessigsäureamid (S. 362) übergeführt.

Carbamid-N.N'-bis-essigsäureäthylester, Carbonyldiglycin-diäthylester $C_9H_{16}O_5N_2 = CO(NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 5 g Glycinäthylester in 40 ccm Benzol und 6 ccm einer 20%igen Toluol-Lösung von Phosgen unter Kühlung (E. FISCHER, *B.* **34**, 440). — Prismen (aus Wasser oder Alkohol). F: 146° (korr.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser oder Alkohol.

Thioureidoessigsäureäthylester, Thiocarbaminyl-glycin-äthylester, Thiohydantoinsäureäthylester $C_5H_{10}O_2N_2S = H_2N\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus salzsaurem Glycinäthylester und Kaliumrhodanid in konz. alkoh. Lösung bei 100° (HARRIES, WEISS, *A.* **327**, 371). — Krystalle (aus Wasser). F: ca. 65°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther und Petroläther.

Dithiocarboxy-aminoessigsäureäthylester, Dithiocarboxy-glycin-äthylester, Glycinäthylester-N-dithiocarbonsäure $C_5H_9O_2NS_2 = HS_2C\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. — Glycinäthylester-N-dithiocarbonsaures Salz des Glycinäthylesters $C_9H_{18}O_4N_2S_2 = HS_2C\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + H_2N\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Glycinäthylester und Schwefelkohlenstoff in Äther (E. FISCHER, *B.* **34**, 441). Prismen oder Nadeln (aus wenig Alkohol). F: 79°. Sehr wenig löslich in Äther. Wird von alkoh. Jodlösung zu N.N'-Bis-[carbäthoxy-methyl]-thiuramdisulfid $[C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot S-]_2$ (s. u.) oxydiert.

Dithiocarbäthoxy-aminoessigsäure-äthylester, Dithiocarbäthoxy-glycin-äthylester, Dithiourethan-N-essigsäureäthylester $C_7H_{13}O_2NS_2 = C_2H_5\cdot S_2C\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Dithiourethan-N-essigsäure $C_2H_5\cdot S_2C\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ in absol. Alkohol durch Einleiten von Chlorwasserstoff (KÖRNER, *B.* **41**, 1902). — Nadeln (aus Alkohol). F: 72°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

N.N'-Bis-[carbäthoxy-methyl]-thiuramdisulfid $C_{10}H_{16}O_4N_2S_4 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot S\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von alkoh. Jodlösung auf das Salz $HS_2C\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + H_2N\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (s. o. bei Dithiocarbäthoxy-aminoessigsäure-äthylester) (E. FISCHER, *B.* **34**, 441). — Nadeln oder Spieße (aus 300—400 Tln. Ligroin). F: 84°. Sehr leicht löslich in warmem Benzol, schwerer in Alkohol und Äther. — Wird durch Kochen mit Wasser zersetzt.

Carbäthoxy-aminoessigsäure-chlorid, Carbäthoxy-glycylchlorid $C_5H_8O_3NCl = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Durch Erwärmen von Carbäthoxy-glycin (S. 358) mit Thionylchlorid auf 35—40° (E. FISCHER, OTTO, *B.* **36**, 2110). — Gelbes Öl. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Petroläther. Zersetzt sich bei längerem Stehen über Natronkalk und bei der Destillation. Die ätherische Lösung ist beständig.

Carbäthoxy-aminoessigsäure-amid, [Carbäthoxy-glycin]-amid $C_5H_{10}O_3N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Carbäthoxy-glycin-äthylester (S. 361) mit flüssigem Ammoniak bei Zimmertemp. im Einschlußrohr (E. FISCHER, OTTO, *B.* **36**, 2109). Aus Glycinamid in Wasser mit Chlorameisensäureester und Na_2CO_3 unter Kühlung (KÖNIGS, MYLO, *B.* **41**, 4431). — Blätter (aus Aceton + Petroläther). Sintert bei 95°, schmilzt bei 101—103,5° (korr.) (F., O.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, löslich in Chloroform, schwer löslich in Äther (F., O.). — Wird beim Stehen mit 1 Mol.-Gew. n-Natronlauge zum Teil zu Carbäthoxy-glycin verseift; dieses entsteht auch beim Eindampfen mit 25%iger Salzsäure (F., O.). Gibt beim Stehen mit 1 Mol.-Gew. n/2-Natronlauge in schlechter Ausbeute Hydantoin (K., M.). Gibt mit Alkali und wenig Kupfersulfat eine blauviolette Färbung (F., O.).

ω-Carbäthoxy-diglycinamid $C_7H_{13}O_4N_3 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem Diglycinamid und Chlorameisensäureäthylester in Gegenwart von $NaHCO_3$ (Ausbeute 88%) (BERGELL, FEIGL, *H.* **54**, 277). — Blättchen. F: 172°. Zersetzt sich oberhalb 230°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aceton, fast unlöslich in Petroläther, Äther und Benzol.

Ureidoessigsäureamid, Carbaminyl-glycin-amid, Hydantoinsäureamid $C_3H_7O_2N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Hydantoinsäureäthylester durch alkoh. (BAILEY, *Am.* **28**, 391) oder wäßr. (EPPINGER, *B. Ph. P.* **6**, 290) Ammoniak. — Prismen (aus Wasser). F: 180° (unkorr.) (E.), 204° (Zers.) (B.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther (E.). — Liefert mit Kaliumcyanat und Schwefelsäure Hydantoinsäureureid $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (s. u.) (E.). Gibt die Biuretreaktion (E.).

Allophanyl-aminoessigsäure-amid, Allophanyl-glycin-amid, Biuret-ω-essigsäureamid $C_4H_8O_3N_4 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Biuret-ω-essigsäureäthylester (S. 361) und konz. wäßr. Ammoniak (EPPINGER, *B. Ph. P.* **6**, 291). — Tafeln. F: 170° (unkorr.). Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther. — Gibt die Biuretreaktion.

Ureidoessigsäureureid, Carbaminyl-glycin-ureid, N.N'-Dicarbaminyl-glycinamid, Hydantoinsäureureid $C_4H_8O_3N_4 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus

Hydantoinsäureamid, Kaliumcyanat und Schwefelsäure (EPPINGER, *B. Ph. P.* **6**, 290). — Wetzsteinartige oder säulenförmige Krystalle (aus Wasser). F: 158° (unkorr.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Äther. — Gibt die Biuretreaktion. Calciumpermanganat oxydiert zu Allantoin. Auch im Organismus des Hundes findet Überführung in Allantoin statt.

Carbäthoxy-aminoessigsäure-nitril, Carbäthoxy-glycinnitril $C_5H_8O_2N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Man behandelt eine wäßr. Lösung von schwefelsaurem Glycinnitril in der Kälte abwechselnd mit Natronlauge und mit Chlorameisensäureester (JOHNSON, MC COLLUM, *Am.* **35**, 67). — Prismen (aus Petroläther). F: 48—50°. Kp_{35}: 175°.

Ureidoessigsäurenitril, Carbaminyl-glycinnitril, Hydantoinsäurenitril $C_3H_5ON_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus Kaliumcyanat und salzsaurem Aminoacetonitril (BAILEY, *Am.* **28**, 391). — Prismen (aus Wasser). F: 139°.

Methyl-carboxy-aminoessigsäure, Methyl-carboxy-glycin, Sarkosin-N-carbonsäure $C_4H_7O_4N = HO_2C \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Calciumsalz entsteht beim Schütteln einer mit CO_2 gesättigten wäßr. Lösung von Sarkosin mit Kalkmilch (SIEGFRIED, *H.* **44**, 91). — $CaC_4H_5O_4N$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Erwärmen der wäßr. Lösung unter Bildung von $CaCO_3$.

Methylureidoessigsäure, Methyl-carbaminyl-glycin, N-Methyl-N-carboxymethyl-harnstoff, Methyl-hydantoinsäure $C_4H_8O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei zweitägigem Erwärmen von Sarkosin mit Ammoniumcyanat auf 40° (BAUMANN, HOPPE-SEYLER, *B.* **7**, 35). Aus Sarkosinlösung mit Kaliumcyanat und Schwefelsäure (E. SALKOWSKI, *B.* **7**, 116). Beim Kochen von Sarkosin mit Harnstoff und Barytwasser (B., H.-S.). — Tafeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser oder Alkohol in der Wärme, löslich in wasser- oder alkoholhaltigem Äther; reagiert stark sauer (B., H.-S.). — Die verd. wäßr. Lösung kann ohne Zers. gekocht werden, in konz. Lösung findet zum Teil Umwandlung in Methylhydantoin statt; noch leichter erfolgt die Umwandlung der Säure in Methylhydantoin beim Kochen mit $BaCO_3$ oder $PbCO_3$ (B., H.-S.). Zerfällt beim Erhitzen mit Barytwasser im geschlossenen Rohr unter Bildung von CO_2, NH_3 und anderen Produkten (SA.). — Kupfersalz. Blaugrün, amorph. In Wasser leicht löslich (B., H.-S.). — Bariumsalz (B., H.-S.).

Methylguanidinoessigsäure, N-Methyl-N-guanyl-glycin, Kreatin $C_4H_9O_2N_3 = HN:C(NH_2) \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *V.* Kreatin wurde 1834 von CHEVREUIL (*Berzelius' Jahresber.* **13**, 382; *A.* **4**, 293) in der Fleischbrühe entdeckt. Es bildet einen ständigen Bestandteil des Muskelsaftes der Wirbeltiere (LIEBIG, *A.* **62**, 282; GREGORY, *A.* **64**, 100; SCHLOSSBERGER, *A.* **66**, 80; PRICE, *A.* **76**, 362; MÖRNER, *B.* **28** Ref., 933; WÖRNER, *H.* **27**, 10; VAN HOOGENHUYZE, VERPLOEGH, *H.* **46**, 433; URANO, *B. Ph. P.* **9**, 104; SUZUKI, JOSHIMURA, JAMAKAWA, IRIE, *H.* **62**, 18, 23, 35; KRUKENBERG, in Untersuchungen aus dem Physiologischen Institut der Universität Heidelberg, herausgegeben von W. KÜHNE, Bd. III [Heidelberg 1880], S. 197; Bd. IV [Heidelberg 1881], S. 33; KRUKENBERG, Vergleichend-physiologische Studien, 2. Reihe, 2. Abt. [1882], S. 81; LYMAN, *Journ. of Biol. Chem.* **5**, 125; *C.* **1908** II, 1273). Krabbenextrakt enthält kein Kreatin (ACKERMANN, KUTSCHER, *C.* **1907** I, 982). Das Fleisch von Rindern, Schafen, Schweinen und Pferden enthält ca. 0,4% Kreatin (VAN HOOGENHUYZE, VERPLOEGH, *H.* **46**, 433). Kreatin findet sich ferner im Gehirn der Taube und des Hundes (STÄDELER, *J. pr.* [1] **72**, 256; *J.* **1857**, 543). In sehr geringer Menge im Gehirn des Menschen und nicht im Ochsenhirn (MÜLLER, *A.* **103**, 142). Im Blut (VOIT, *J.* **1867**. 791; GOTTLIEB, STANGASSINGER, *H.* **55**, 322). Im normalen Harn von Erwachsenen findet sich kein oder sehr wenig Kreatin (FOLIN, *H.* **41**, 230); dagegen findet es sich im Harn unter gewissen pathologischen und künstlichen Bedingungen (SHAFFER, *C.* **1908 II**, 1617; WOLF, ÖSTERBERG, *Bio. Z.* **16**, 483). Verbreitung des Kreatins im Organismus der Tiere: VOIT, *J.* **1867**, 791. Über das Vorkommen des dem Kreatin nahestehenden Kreatinins $HN:C\langle{}^{NH-CO}_{N(CH_3) \cdot CH_2}$ s. dieses (Syst. No. 3587). Zur Bildung im tierischen Organismus vgl.: HAMMARSTEN, Lehrbuch der physiologischen Chemie [Wiesbaden 1914], S. 539, 653; ABDERHALDEN, Lehrbuch der physiologischen Chemie [Berlin und Wien 1914], S. 638 und die dort angeführte Literatur. — *B.* Eine gesättigte Lösung von Sarkosin wird mit Cyanamid und einigen Tropfen Ammoniak versetzt und in der Kälte sich selbst überlassen (STRECKER, *J.* **1868**, 686 Anm. 1). Man erhitzt Sarkosin, Cyanamid und Alkohol auf 100° (VOLHARD, *J.* **1868**, 685; *Z.* **1869**, 318). Neben Kreatinin beim Erhitzen von Sarkosin mit kohlensaurem Guanidin und wenig Wasser (PAULMANN, *Ar.* **232**, 638). Bei der Einw. von Ammoniak (DESSAIGNES, *J.* **1857**, 543) oder Kalkmilch (LIEBIG, *A.* **108**, 355) auf Kreatinin. Bei der Autolyse des Muskels und anderer Organe (GOTTLIEB, STANGASSINGER, *H.* **52**, 1; ST., *H.* **55**, 295; ROTHMANN, *H.* **57**, 131). — *Darst.* 1 Tl. Fleischextrakt wird (in Portionen von 40 g)

in 20 Tln. Wasser gelöst, mit Bleiessig in geringem Überschuß gefällt, das Filtrat mit H_2S entbleit und bis auf 1 Tl. abgedampft (MULDER, MOUTHAAN, *Z.* **1869**, 341); über Darst. von Kreatin aus LIEBIGS Fleischextrakt vgl. auch KUTSCHER, *Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel* **10**, 531. 500 g möglichst von Fett und Sehnen befreites und in der Wurstmaschine zerkleinertes Fleisch werden mit $^1/_2$ l Wasser gut durchgerührt, im Wasserbade auf 50—60° erwärmt, durch Leinen koliert und nochmals mit der Hälfte Wasser ebenso behandelt. Die vereinigten Extrakte werden zur Koagulation des Eiweißes unter Umrühren aufgekocht, nach dem Erkalten filtriert, unter Vermeidung eines Überschusses mit Bleiessig gefällt und das Filtrat mit H_2S entbleit. Man dampft das Filtrat auf dem Wasserbade zum dünnen Sirup ein, filtriert das bei 2—3-tägigem Stehen an einem kühlen Ort auskrystallisierte Kreatin ab und wäscht es mit 88%igem Alkohol (E. DRECHSEL, Anleitung zur Darstellung physiologisch chemischer Präparate [Wiesbaden 1889], S. 29).

Krystalle mit $1 H_2O$ (aus Wasser) (LIEBIG, *A.* **62**, 296); monoklin prismatisch (HINTZE, *Z. Kr.* **14**, 487; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 576). Wird bei 100° wasserfrei (LIEBIG). Löslich in 74,4 Tln. Wasser bei 18°, in 9410 Tln. kaltem absol. Alkohol (LIEBIG); 100 Tle. 95%iger Alkohol lösen bei 17° 0,008 Tle. (STUTZER, *Fr.* **31**, 503); unlöslich in Äther (HEINTZ, *Ann. d. Physik* **70**, 469; vgl. auch **74**, 125). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 553,3 Cal. (wasserhaltig), 560 Cal. (wasserfrei) (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **44**, 380). Die wäßrige Lösung des Kreatins reagiert bei 20° neutral, bei 100° schwach sauer (H. MEYER, *M.* **21**, 924). Hydrolyse des Hydrochlorids: WOOD, *Soc.* **83**, 576.

Bei der Oxydation von Kreatin mit H_2O_2 und $FeSO_4$ entstehen neben viel Glyoxylsäure Formaldehyd, Ameisensäure, Methylguanidin und CO_2 (DAKIN, *Journ. of Biol. Chem.* **1**, 271; *C.* **1906** I, 1779). Kreatin entwickelt mit wäßr. salpetriger Säure (Wasser und roter Salpetersäure) genau $1^1/_2$ At.-Gew. Stickstoff (HEINRICH, in SACHSSE, Phytochem. Untersuch. [Leipzig 1880], S. 107). Entwickelt bei der Behandlung mit einer alkal. Lösung von Natriumhypobromit 2 At.-Gew. Stickstoff (HÜFNER, *J. pr.* [2] **3**, 21). Nach JOLLES (*B.* **35**, 161) gibt Kreatin bei der Behandlung mit Bromlauge, sowie durch Oxydation mit $KMnO_4$ in saurer Lösung und nachfolgende Behandlung mit Bromlauge etwa die Hälfte seines Stickstoffs ab. Zerfällt beim Kochen mit Quecksilberoxyd und Wasser in Oxalsäure und Methylguanidin (DESSAIGNES, *C. r.* **38**, 839; *A.* **92**, 407). Beim Erhitzen mit Mineralsäuren geht Kreatin in Kreatinin über (LIEBIG, *A.* **62**, 297); in 0,1%iger Lösung wird Kreatin durch 3—4-stdg. Erwärmen mit dem doppelten Vol. n-Salzsäure auf dem Wasserbade zu 85—100% umgewandelt; in konzentrierterer Lösung oder bei größerer oder geringerer Konzentration der Salzsäure ist die Reaktion weniger vollständig (DORNER, *H.* **52**, 229; vgl. JAFFÉ, *H.* **48**, 435). Wie Mineralsäuren bewirkt auch Chlorzinklösung die Umwandlung von Kreatin in Kreatinin (DESSAIGNES, *J.* **1857**, 544). Auch bei 3—4-tägigem Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 100° erfolgt fast völlige Umwandlung in Kreatinin (NEUBAUER, *Fr.* **2**, 33). Kreatin zerfällt beim Kochen in konz. Lösung mit Baryt in Sarkosin, Harnstoff (LIEBIG, *A.* **62**, 310, 316) und Methylhydantoin (NEUBAUER, *A.* **137**, 294). Beim Erhitzen von Kreatin mit Natronkalk entweicht Methylamin (DESSAIGNES, *C. r.* **41**, 1258; *A.* **97**, 339; *J.* **1855**, 731). Kreatin spaltet beim Kochen mit Magnesiumchlorid und etwas Salzsäure kein Ammoniak ab, solange die Flüssigkeit sauer ist (FOLIN, *H.* **37**, 549). Gibt mit $AgNO_3$ oder $HgCl_2$ auf Zusatz von Kalilauge leicht reduzierbare Niederschläge, von denen der erste in überschüssiger Lauge löslich ist (ENGEL, *C. r.* **78**, 1707; *J.* **1874**, 839). — Kreatin geht durch Kochen mit Formaldehydlösung in Bis-oxymethyl-kreatinin

$$HO\cdot CH_2\cdot N:C\left\langle\begin{array}{l}N(CH_2\cdot OH)\cdot CO\\ N(CH_3)\text{———}CH_2\end{array}\right.$$

(Syst. No. 3587) über (JAFFE, *B.* **35**, 2896). — Über Verhalten des Kreatins im Organismus vgl.: HAMMARSTEN, Lehrbuch der physiologischen Chemie [Wiesbaden 1914], S. 539, 653; ABDERHALDEN, Lehrbuch der physiologischen Chemie, Bd. I [Berlin und Wien 1914], S. 638 und die dort angeführte Literatur.

Zur Bestimmung wird Kreatin vorteilhaft durch Erwärmen mit Säuren in Kreatinin übergeführt und dieses colorimetrisch bestimmt (vgl. z. B.: GOTTLIEB, STANGASSINGER, *H.* **52**, 2; ST., *H.* **55**, 297; ROTHMANN, *H.* **57**, 132).

$HgC_4H_7O_2N_3$. *B.* Aus Kreatin, Kalilauge und $HgCl_2$ bei 0—5° (ENGEL, *B.* **8**, 546). Leicht reduzierbarer Niederschlag.

$C_4H_9O_2N_3 + HCl$. Prismen (DESSAIGNES, *A.* **92**, 409). — $2C_4H_9O_2N_3 + H_2SO_4$. Prismen (D.). — $C_4H_9O_2N_3 + HNO_3$. Prismen (D.).

$C_4H_9O_2N_3 + ZnCl_2$. *B.* Durch Sättigen einer konz., 50° warmen Lösung von Zinkchlorid mit gepulvertem Kreatin (NEUBAUER, *A.* **137**, 300). Krystalle. Leicht löslich in heißem Wasser unter Zerfall in Kreatin und $ZnCl_2$. — $C_4H_9O_2N_3 + CdCl_2 + 2H_2O$. *B.* Analog der Zink-Verbindung (N.). Krystalle. Leicht löslich in heißem Wasser unter Zerfall in seine Bestandteile.

Kreatinin $C_4H_7ON_3 = HN:C\left\langle\begin{array}{l}NH\text{——}CO\\ N(CH_3)\cdot CH_2\end{array}\right.$ s. Syst. No. 3587.

Diacetylkreatin $C_8H_{13}O_4N_3$ = HN:C(NH·CO·CH_3)·N(CH_3)·CH_2·CO·O·CO·CH_3. *B.* Beim Erwärmen von Kreatin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (ERLENMEYER, *A.* **284**, 50). — Nadeln (aus Alkohol). F: 165°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

Methyl-cyan-aminoessigsäure-nitril, Methyl-cyan-glycinnitril $C_4H_5N_3$ = (CH_3)(NC)N·CH_2·CN. *B.* Neben anderen Produkten aus Dimethylaminoessigsäurenitril und Bromcyan (v. BRAUN, *B.* **40**, 3937). — Öl. Kp_{12}: 150—151°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln und in wäßr. Säuren, unlöslich in Alkalien.

Äthyl-cyan-aminoessigsäure-äthylester, Äthyl-cyan-glycinäthylester $C_7H_{12}O_2N_2$ = (C_2H_5)(NC)N·CH_2·CO_2·C_2H_5. *B.* Aus Diäthylaminoessigsäureäthylester und Bromcyan in Gegenwart von wenig Äther (v. BRAUN, *B.* **40**, 3939). — Kp: 139°.

Äthyl-cyan-aminoessigsäure-nitril, Äthyl-cyan-glycinnitril $C_5H_7N_3$ = (C_2H_5)(NC)N·CH_2·CN. *B.* Neben anderen Produkten aus Diäthylaminoessigsäurenitril und Bromcyan (v. BRAUN, *B.* **40**, 3938). — Schwach gewürzig riechendes Öl. Kp_9: 150°. Löslich in Äther.

Propyl-cyan-aminoessigsäure-nitril, Propyl-cyan-glycinnitril $C_6H_9N_3$=(CH_3·CH_2·CH_2)(NC)N·CH_2·CN. *B.* Neben anderen Produkten aus Dipropylaminoacetonitril und Bromcyan im geschlossenen Rohr bei 100° (v. BRAUN, *B.* **40**, 3940). — Kp_{12}: 155—156°. Löslich in organischen Lösungsmitteln. Unlöslich in verd. Säuren.

[Carbäthoxy-methyl]-carbonimid, [Carbäthoxy-methyl]-isocyanat, Carbonyl-glycin-äthylester $C_5H_7O_3N$ = OC:N·CH_2·CO_2·C_2H_5. *B.* Aus Glycinäthylester und überschüssigem Phosgen in Gegenwart von siedendem Toluol (MOREL, *C. r.* **143**, 119). — Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. Kp_{15}: 115—120°. — Geht unter dem Einfluß von siedendem Wasser in Carbamid-N.N'-diessigsäure CO(NH·CH_2·$CO_2H)_2$ (S. 359) über.

[Carbäthoxy-methyl]-thiocarbonimid, [Carbäthoxy-methyl]-isothiocyanat, „Senfölessigsäureäthylester" $C_5H_7O_2NS$ = SC:N·CH_2·CO_2·C_2H_5. *B.* Aus Thiophosgen und Glycinäthylester in Äther (KLASON, *Ch. Z.* **14** Rep., 200; *C.* **1890** II, 344). — Dicke Flüssigkeit von schwachem Senfgeruch. Kp_{12}: 110°. D_4^{18}: 1,1649. — Wird von Basen leicht angegriffen.

Dicarbäthoxy-aminoessigsäure-äthylester, Dicarbäthoxy-glycin-äthylester $C_{10}H_{17}O_6N$ = (C_2H_5·$O_2C)_2$N·CH_2·CO_2·C_2H_5. *B.* Aus der Natriumverbindung des Carbäthoxyglycinäthylesters (S. 361) in Äther und Chlorameisensäureäthylester (DIELS, NAWIASKY, *B.* **37**, 3677). — Prismen (aus Petroläther). F: 36,5°. Kp_{10}: 152—153°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester und Benzol, schwer in kaltem Wasser und Petroläther. — Gibt mit Ammoniak Carbäthoxy-glycinamid (S. 362).

e) Derivate, welche durch Kuppelung der Aminogruppe mit weiteren Oxycarbonsäuren hervorgehen.

Iminodiessigsäure, Dimethylamin-α.α'-dicarbonsäure, „Diglykolamidsäure" $C_4H_7O_4N$ = HN(CH_2·$CO_2H)_2$. *B.* Entsteht neben Triglykolamidsäure N(CH_2·$CO_2H)_3$ (S. 369), Glycin und wenig Glykolsäure beim Kochen von Chloressigsäure mit Ammoniak (HEINTZ, *A.* **122**, 257; **124**, 298; **136**, 214). Beim Erhitzen von Triglykolamidsäure mit rauchender Salzsäure im Einschlußrohr auf 190—200° (HEINTZ, *A.* **149**, 88). Beim Kochen von Diglycinamid HN(CO·CH_2·$NH_2)_2$ (S. 344) mit verd. Natronlauge (BERGELL, FEIGL, *H.* **55**, 173). Beim Einleiten von NH_3 in eine Glykolsäurenitrillösung entsteht das Dinitril der Iminodiessigsäure, welches durch Kochen mit Barytwasser Iminodiessigsäure liefert (ESCHWEILER, *A.* **278**, 231, 238). Das Dinitril entsteht auch beim mehrtägigen Stehen von 1 Mol.-Gew. Hexamethylentetramin (Bd. I, S. 583) in wäßr. Lösung mit 6 Mol.-Gew. Blausäure (ESCHWEILER, *A.* **278**, 230). Iminodiessigsäure entsteht aus 4-Benzolsulfonyl-2.6-dioxo-piperazin $\begin{matrix}CO\cdot CH_2\cdot N\cdot SO_2\cdot C_6H_5\\ \dot{N}H\cdot CO\cdot \dot{C}H_2\end{matrix}$ (Syst. No. 3587) durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 140—150° (JOHNSON, MC COLLUM, *Am.* **35**, 65). — *Darst.* aus Chloressigsäure und Ammoniak: HEINTZ, *A.* **145**, 49. Darst. des Dinitrils aus Hexamethylentetramin und Blausäure und Verseifung des Dinitrils zu Iminodiessigsäure: ESCHWEILER, *A.* **278**, 230.

Rhombische (SCHMELCHER, *Z. Kr.* **20**, 117, 133) Prismen. Schmilzt beim Erhitzen unter Zersetzung; der Zersetzungspunkt ändert sich mit der Art des Erhitzens. ESCHWEILER

(*A.* **278**, 231) fand den Zersetzungspunkt: 225°, JOHNSON, MC COLLUM (*Am.* **35**, 65): 235° bis 236°, JONGKEES (*R.* **27**, 294): 245°; bei der Zers. tritt Schwärzung ein unter Entwicklung von CO_2 und H_2O (JONGKEES). 100 Tle. Wasser lösen bei 5° 2,43 Tle. Säure; die Lösung reagiert stark sauer (HEINTZ, *A.* **122**, 277). Unlöslich in Alkohol und Äther (H.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 396,3 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **49**, 484). — Gibt weder ein Anhydrid noch ein Säurechlorid; beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid oder P_2O_5 tritt Zers. ein; PCl_5 oder Thionylchlorid sind ohne Einw. auf das Hydrochlorid der Säure (JONGKEES, *R.* **27**, 293, 295).

$NH_4C_4H_6O_4N$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (HEINTZ, *A.* **124**, 302). Zersetzt sich bei 190°; geht, bei 15 mm Druck auf seinen Zersetzungspunkt erhitzt, unter Abspaltung von 2 H_2O in das Imid $HN\cdot\begin{matrix}CH_2\cdot CO\\CH_2\cdot CO\end{matrix}\!>\!NH$ (Syst. No. 3587) über (JONGKEES, *R.* **27**, 293). — $KC_4H_6O_4N$ (J., *R.* **27**, 293). — $CuC_4H_5O_4N + 2\,H_2O$. Tiefblaue kleine Prismen. In kochendem Wasser schwer löslich (H., *A.* **122**, 267, 279). — $Ag_2C_4H_5O_4N$. Krystallinischer Niederschlag. In Wasser und Alkohol unlöslich (H., *A.* **124**, 307). — $Ba(C_4H_6O_4N)_2$. Amorph. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (H., *A.* **124**, 304). — $ZnC_4H_5O_4N$. Mikroskopische Tafeln. In kaltem und kochendem Wasser äußerst schwer löslich, unlöslich in Alkohol (H., *A.* **124**, 305). — $PbC_4H_5O_4N$. Feine Nadeln (H., *A.* **156**, 54).

$C_4H_7O_4N + HCl$. Rechtwinklige Tafeln (aus Wasser). Sehr leicht in Wasser löslich, weniger in Alkohol (HEINTZ, *A.* **136**, 216). Zersetzt sich bei ca. 255° (J., *R.* **27**, 295). — $2\,C_4H_7O_4N + H_2SO_4$. Kleine Prismen. Löst sich in Wasser, dabei in seine Bestandteile zerfallend. Kochender Alkohol spaltet in $C_4H_7O_4N + H_2SO_4$ und freie Iminodiessigsäure (H., *A.* **136**, 219). — $C_4H_7O_4N + HNO_3$. Undeutlich krystallinisch (H., *A.* **136**, 219).

$AgC_4H_6O_4N + AgNO_3 + 4\,H_2O$. Prismen. Unlöslich in Alkohol. Durch Wasser wird iminodiessigsaures Silber abgeschieden (HEINTZ, *A.* **156**, 51).

Iminodiessigsäure-dimethylester, Diglykolamidsäure-dimethylester $C_6H_{11}O_4N = HN(CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende Suspension des Iminodiessigsäure-Hydrochlorids in Methylalkohol (JONGKEES, *R.* **27**, 295). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{13}: 118—119 (STADNIKOW, Ж. **41**, 911; *C.* **1909** II, 1988); Kp_{16}: 123,5°; Kp_{33}: 126° (J., *R.* **27**, 300). D_4^{13}: 1,1732 (ST.); $D_{18,5}^{18,5}$: 1,1675 (J.). Mischbar mit Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln (J.). n^{13}: 1,4415 (ST.). Die wäßr. Lösung reagiert gegen Lackmus alkalisch (J.). — Mit Methylalkohol, welcher bei 0° mit Ammoniak gesättigt wird, entsteht Iminodiessigsäurediamid $HN(CH_2\cdot CO\cdot NH_2)_2$ (J., *R.* **27**, 300). Phosgen reagiert in ätherischer Lösung unter Bildung von Chlorformyl-iminodiessigsäure-dimethylester $ClOC\cdot N(CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$ und von Carbonyl-bis-[iminodiessigsäure-dimethylester] $CO[N(CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3)_2]_2$ (J., *R.* **27**, 317). Mit Essigsäureanhydrid entsteht Acetyliminodiessigsäure-dimethylester $CH_3\cdot CO\cdot N(CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$ (J., *R.* **27**, 311), mit Chlorameisensäuremethylester N-Carbomethoxy-iminodiessigsäure-dimethylester $CH_3\cdot O_2C\cdot N(CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$ (J., *R.* **27**, 314). — $C_6H_{11}O_4N + HCl$. Weiße Nadeln (aus Methylalkohol). F: 183° (Gasentwicklung) (J., *R.* **27**, 296). Ziemlich beständig; liefert mit methylalkohol. Ammoniak die Verbindung $HN(CH_2\cdot CO\cdot NH_2)_2 + NH_4Cl$ (J., *R.* **27**, 304).

Iminodiessigsäure-monoäthylester, Diglykolamidsäure-monoäthylester $C_6H_{11}O_4N = HO_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einleiten von NH_3 in eine alkoh. Lösung des Iminodiessigsäure-diäthylester-Hydrochlorids (JONGKEES, *R.* **27**, 297). — Krystalle (aus siedendem Alkohol). F: 175—176° (Gasentwicklung). Fast neutral gegen Lackmus. — Mehrtägige Behandlung mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr ergibt Iminodiessigsäure-monamid. — $C_6H_{11}O_4N + HCl$. Krystalle. F: 143°. Zersetzt sich bei ca. 150° (Gasentwicklung). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Iminodiessigsäure-diäthylester, Diglykolamidsäure-diäthylester $C_8H_{15}O_4N = HN(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht in Form seines Hydrochlorids beim Einleiten von HCl in eine siedende alkoh. Suspension des Iminodiessigsäure-Hydrochlorids (J., *R.* **27**, 296). — Kp_{13}: 126—127°; D_4^{15}: 1,0850; $D_4^{18,5}$: 1,0819; $n^{18,5}$: 1,4365 (STADNIKOW, Ж. **41**, 912; *C.* **1909** II, 1988). — $C_8H_{15}O_4N + HCl + H_2O$. Krystalle (aus Aceton). F: 74° (J., *R.* **27**, 296). Beim Einleiten von NH_3 in die alkoh. Lösung entsteht Iminodiessigsäure-monoäthylester (J.).

Iminodiessigsäure-dibutylester, Diglykolamidsäure-dibutylester $C_{12}H_{23}O_4N = HN(CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. Kp_{13}: 167—168°; D_4^{18}: 1,0086; n^{18}: 1,4405 (STADNIKOW, Ж. **41**, 912; *C.* **1909** II, 1988).

Iminodiessigsäure-monoamid, Diglykolamidsäure-monoamid $C_4H_8O_3N_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch mehrtägige Behandlung von Iminodiessigsäure-monoäthylester mit alkoh. Ammoniak in geschlossenem Rohr bei gewöhnlicher Temp. (JONGKEES, *R.* **27**, 303). — Krystalle mit 1 Mol. H_2O (aus Wasser). Wird bei 90—100° wasserfrei, zersetzt sich bei 210°. Löslich in Wasser mit schwach saurer Reaktion. — Beim Erhitzen auf

den Zersetzungspunkt unter 15 mm Druck entsteht das Imid $HN<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CO\\CH_2\cdot CO\end{smallmatrix}>NH$ (Syst. No. 3587). — $C_4H_8O_3N_2 + HCl$. Zersetzungspunkt: 210°. Löslich in Wasser, sonst unlöslich.

Iminodiessigsäure-diamid, Diglykolamidsäure-diamid $C_4H_9O_2N_3 = HN(CH_2\cdot CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Aus Chloressigsäureäthylester und alkoh. Ammoniak in geschlossenem Rohr bei 60—70°, neben Glycinamid und Triglykolamidsäure-triamid (HEINTZ, *A.* **148**, 177). Durch Einw. von alkoh. Ammoniak auf Chloressigsäureamid in geschlossenem Rohr bei 100°, neben anderen Produkten (SCHENCK, *Ar.* **247**, 509). Aus Iminodiessigsäure-dimethylester und methylalkoh. Ammoniak (JONGKEES, *R.* **27**, 300). Aus Iminodiessigsäure-dinitril in Eisessig mit Schwefelsäure (J.). — Krystallisiert aus Wasser in Tafeln, aus Alkohol in kleinen Blättchen (H., *A.* **148**, 189). F: 143° (J.). Löslich in Wasser (H.; J.); fast unlöslich in kaltem Alkohol (H.), ebenso in anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln (J.). Starke Base; die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch (H.). — Beim Erhitzen auf den Zersetzungspunkt unter 15 mm Druck erfolgt unter Abspaltung von 1 Mol. NH_3 Bildung des Imids $HN<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CO\\CH_2\cdot CO\end{smallmatrix}>NH$ (Syst. No. 3587) (J.). — $C_4H_9O_2N_3 + HCl$. Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (H., *A.* **148**, 185). Zersetzt sich bei 255° (J., *R.* **27**, 302). — $C_4H_9O_2N_3 + NH_4Cl$. *B.* Aus salzsaurem Iminodiessigsäure-dimethylester und methylalkohol. Ammoniak (J., *R.* **27**, 304). Durchsichtige Krystalle. Erweicht bei 145°, ist bei 190° völlig geschmolzen. Leicht löslich in Wasser, weniger in siedendem Methylalkohol. Zerfällt beim Erhitzen im Luftstrom auf 120—130° oder beim Kochen mit Wasser in NH_3 und Iminodiessigsäurediamid-Hydrochlorid, bei gewöhnlicher Temp. in NH_4Cl und Iminodiessigsäurediamid. — $C_4H_9O_2N_3 + HCl + AuCl_3$. Blättchen (aus Wasser). In Alkohol weniger löslich als in Wasser (H.). — $2C_4H_9O_2N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe sechsseitige Tafeln. F: 210° (SCHENCK, *Ar.* **247**, 509). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol (H.).

Iminodiessigsäure-diureid, Diglykolamidsäure-diureid $C_6H_{11}O_4N_5 = HN(CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine 70—80° warme alkoh. Lösung von Mono-[bromacetyl]-harnstoff $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Br$ (MULDER, *B.* **5**, 1012; **6**, 1016). — Nadeln. F: 195—200°. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich in warmem. Leicht löslich in verd. Salzsäure und daraus durch NH_3 fällbar. — $C_6H_{11}O_4N_5 + HCl$. Krystalle. — $2C_6H_{11}O_4N_5 + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln oder Prismen.

Iminodiessigsäure-dinitril, Diglykolamidsäure-dinitril $C_4H_5N_3 = HN(CH_2\cdot CN)_2$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von 1 Mol.-Gew. Hexamethylentetramin (Bd. I, S. 583), gelöst in Wasser, mit 6 Mol.-Gew. Blausäure (ESCHWEILER, *A.* **278**, 230). Beim Einleiten von trocknem Ammoniak in Glykolsäurenitril-Lösung (E., *A.* **278**, 238). — Blättchen (aus Äther). F: 75° (E.). In Äther schwerer löslich als in Wasser und Alkohol, noch schwerer in Chloroform, Ligroin und Benzol (E.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 590,8 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **49**, 498). — Wird beim Kochen mit Baryt zu Iminodiessigsäure und Ammoniak verseift (E.). Reagiert mit Essigsäureanhydrid unter Bildung von Acetyliminodiessigsäure-dinitril $CH_3\cdot CO\cdot N(CH_2\cdot CN)_2$, mit Chlorameisensäuremethylester unter Bildung von Carbomethoxy-iminodiessigsäure-dinitril $CH_3\cdot O_2C\cdot N(CH_2\cdot CN)_2$ mit Phosgen in Äther unter Bildung von Carbonyl-bis-[iminodiessigsäure-dinitril] $CO[N(CH_2\cdot CN)_2]_2$ und einer Verbindung $C_9H_{10}N_6$ (JONGKEES, *R.* **27**, 310, 313, 319).

Methyl-iminodiessigsäure, Trimethylamin-α.α'-dicarbonsäure, Methyl-diglykolamidsäure $C_5H_9O_4N = CH_3\cdot N(CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Das Nitril entsteht neben dem Nitril $CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CN$ aus 1 Mol.-Gew. wäßr. 33%iger Methylaminlösung und 2 Mol.-Gew. Glykolsäurenitril in wäßr. Lösung; man extrahiert nach 15 Stdn. mit Äther, verdampft den Äther und verseift den Rückstand durch Kochen mit Barytwasser (ESCHWEILER, *A.* **279**, 39, 42). — Säulen (aus Wasser). F: 226—227° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Äther. — $CuC_5H_7O_4N$. Hellblaue Tafeln. Schwer löslich in Wasser.

Methyl-iminodiessigsäure-monoamid, Methyl-diglykolamidsäure-monoamid $C_5H_{10}O_3N_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei kurzem Kochen von Methyliminodiessigsäure-dinitril mit $Ba(OH)_2$ (ESCHWEILER, *A.* **279**, 43); man erhält das Amid rein durch Darst. des Kupfersalzes. — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 168°. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Äther. — $Cu(C_5H_9O_3N_2)_2 + H_2O$. Tiefblaue Säulen. Schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol.

Methyl-iminodiessigsäure-dinitril, Methyl-diglykolamidsäure-dinitril $C_5H_7N_3 = CH_3\cdot N(CH_2\cdot CN)_2$. *B.* Entsteht neben $CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CN$ aus Glykolsäurenitril mit wäßr. Methylaminlösung (ESCHWEILER, *A.* **279**, 41). Neben $CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CN$ und $CH_3\cdot NH_2 + HCN$ bei der Einw. von wasserfreier Blausäure auf Trimethyl-trimethylentriamin $CH_3\cdot N<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot N(CH_3)\\CH_2\cdot N(CH_3)\end{smallmatrix}>CH_2$ (Syst. No. 3796) (DELÉPINE, *Bl.* [3] **29**, 1199). — Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 145—150°; Kp_{45}: 70° (E.).

Methyl-iminodiessigsäure-hydroxymethylat, Dimethyl-bis-[carboxymethyl]-ammoniumhydroxyd, Ammoniumbase der Betaincarbonsäure $C_6H_{13}O_5N$ = $(CH_3)_2N(OH)(CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Das Bromid $(CH_3)_2NBr(CH_2\cdot CO_2H)_2$ entsteht durch Verseifung von Dimethyl-bis-[cyanmethyl]-ammoniumbromid $(CH_3)_2NBr(CH_2\cdot CN)_2$ mit konz. Bromwasserstoffsäure (v. BRAUN, *B.* **41**, 2127). Das Chlorid entsteht durch Eindampfen des Betaincarbonsäureamids (s. u.) mit konz. Salzsäure (v. B.). Die freie Betaincarbonsäure $(CH_3)_2N(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO$ erhält man durch Behandeln des Chlorids mit Silberoxyd und
|__________O
Entfernung des Silbers mit Schwefelwasserstoff (v. B.). Sie stellt ein weißes luftbeständiges Krystallpulver dar. F: 245°. Sehr wenig löslich in Alkohol. — Chlorid $(CH_3)_2NCl(CH_2\cdot CO_2H)_2$. Weißes Krystallpulver (aus Methylalkohol + Äther). F: 207°. Löslich in Methylalkohol, wenig löslich in Wasser und Alkohol.

Betaincarbonsäureamid $C_6H_{12}O_3N_2$ = $(CH_3)_2N(CH_2\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CO$. *B.* Aus Di-
__________O
methyl-bis-[cyanmethyl]-ammoniumbromid $(CH_3)_2NBr(CH_2\cdot CN)_2$ durch Behandeln mit Silberoxyd und Wasser und Entsilbern mit H_2S (v. BRAUN, *B.* **41**, 2125). — Weißes Pulver (aus Methylalkohol + Äther). F: 122°. Enthält $^1/_2$ Mol. H_2O, das es bei 80° unter beginnender Zers. abgibt. Unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol und Aceton, leichter in Methylalkohol. — Mit kaltem Alkali wird kein NH_3 entwickelt. Gibt mit Säuren ein Gemenge von Ammoniumsalz und Salz der Betaincarbonsäure.

Methyl-iminodiessigsäure-dinitril-brommethylat, Dimethyl-bis-[cyanmethyl]-ammoniumbromid $C_6H_{10}N_3Br$ = $(CH_3)_2NBr(CH_2\cdot CN)_2$. *B.* Aus Dimethylaminoacetonitril $(CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CN$ und Bromacetonitril unter Zusatz von etwas Alkohol (v. BRAUN, *B.* **41**, 2124). — Krystalle. F: 135°. — Gibt beim Behandeln mit Silberoxyd, dann mit H_2S Betaincarbonsäureamid (s. o.). Gibt beim Verseifen mit konz. Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure die Salze der Betaincarbonsäure $(CH_3)_2NAc(CH_2\cdot CO_2H)_2$.

Äthyl-iminodiessigsäure, Äthyl-diglykolamidsäure $C_6H_{11}O_4N$ = $C_2H_5\cdot N(CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Beim Kochen von Äthylamin mit Chloressigsäure, neben Äthylglycin $C_2H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (HEINTZ, *A.* **132**, 1). Der Diäthylester entsteht aus iminodiessigsaurem Silber und Äthyljodid in Gegenwart von Äther oder Alkohol und liefert beim Verseifen mit Baryt die freie Säure (HEINTZ, *A.* **145**, 229). — Kurze Prismen. In Wasser sehr löslich, wenig in heißem Alkohol, unlöslich in Äther. — $CuC_6H_9O_4N$. Blaue, mikroskopische, viereckige Tafeln. In Wasser schwer löslich und noch schwerer in Alkohol.

Äthyl-iminodiessigsäure-diäthylester, Äthyl-diglykolamidsäure-diäthylester $C_{10}H_{19}O_4N$ = $C_2H_5\cdot N(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus iminodiessigsaurem Silber und C_2H_5I in Gegenwart von Äther oder Alkohol, teils frei, teils als Hydrojodid; letzteres wird durch Ag_2O zerlegt (HEINTZ, *A.* **145**, 229). — Öl. Kp: 200—220°. — Zerfällt mit Baryt in Alkohol und Äthyliminodiessigsäure.

Äthyl-iminodiessigsäure-dinitril, Äthyl-diglykolamidsäure-dinitril $C_6H_9N_3$ = $C_2H_5\cdot N(CH_2\cdot CN)_2$. *B.* Das aus Äthylamin und 2 Mol.-Gew. formaldehydschwefligsaurem Natrium entstehende Prod. behandelt man mit KCN (KNOEVENAGEL, MERCKLIN, *B.* **37**, 4093). — Farbloses Öl. Kp_{13}: 141°. — $C_6H_9N_3$ + HCl. Weiße Nadeln (aus Essigester). F: 110—112°. Löslich in heißem Alkohol und Aceton. Wird durch Wasser dissoziiert.

Acetyl-iminodiessigsäure-dimethylester, Acetyl-diglykolamidsäure-dimethylester $C_8H_{13}O_5N$ = $CH_3\cdot CO\cdot N(CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Iminodiessigsäure-dimethylester und Essigsäureanhydrid (JONGKEES, *R.* **27**, 311). — Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). F: 83,5—84°. Kp_{15}: 184—185°. — Wird durch bei 0° gesättigtes methylalkoholisches Ammoniak in Acetyl-iminodiessigsäure-diamid verwandelt.

Acetyl-iminodiessigsäure-diamid, Acetyl-diglykolamidsäure-diamid $C_6H_{11}O_3N_3$ = $CH_3\cdot CO\cdot N(CH_2\cdot CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Aus Acetyl-iminodiessigsäure-dinitril mit konz. Salzsäure unter Kühlung (JONGKEES, *R.* **27**, 312). Aus Acetyl-iminodiessigsäure-dimethylester und bei 0° gesättigtem methylalkoh. NH_3 (J.). — Nadeln (aus Methylalkohol). Zersetzungspunkt: 203°. Löslich in sied. Wasser und sied. Methylalkohol. — $C_6H_{11}O_3N_3$ + HCl.

Acetyl-iminodiessigsäure-dinitril, Acetyl-diglykolamidsäure-dinitril $C_6H_7ON_3$ = $CH_3\cdot CO\cdot N(CH_2\cdot CN)_2$. *B.* Aus Iminodiessigsäure-dinitril und Essigsäureanhydrid (JONGKEES, *R.* **27**, 310). — Dickes Öl. Kp_{16}: 227°. — Wird durch Säuren oder Alkalien bei gewöhnlicher Temp. zu Essigsäure und Iminodiessigsäure verseift; bei Kühlung mit Eis verseift Salzsäure zu Acetyl-iminodiessigsäure-diamid.

Carbomethoxy-iminodiessigsäure, Carbomethoxy-diglykolamidsäure $C_6H_9O_6N$ = $CH_3\cdot O_2C\cdot N(CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Aus Carbomethoxy-iminodiessigsäure-dimethylester durch Verseifung mit kaltem Barytwasser (JONGKEES, *R.* **27**, 315). — Krystalle. F: 123°. Leicht

löslich in Wasser, weniger in Alkohol. — $CuC_6H_7O_6N + H_2O$. Himmelblaue Krystalle. — $BaC_6H_7O_6N + H_2O$.

Carbomethoxy-iminodiessigsäure-dimethylester, Carbomethoxy-diglykolamidsäure-dimethylester $C_8H_{13}O_6N = CH_3\cdot O_2C\cdot N(CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Iminodiessigsäure-dimethylester und Chlorameisensäuremethylester (J., *R.* **27**, 314). — Dickes Öl. Kp_{15}: 167° — Wird durch alkoh. Ammoniak in Carbomethoxy-iminodiessigsäure-diamid, durch kaltes Barytwasser in Carbomethoxy-iminodiessigsäure verwandelt.

Chlorformyl-iminodiessigsäure-dimethylester, Chlorformyl-diglykolamidsäure-dimethylester $C_7H_{10}O_5NCl = ClOC\cdot N(CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Iminodiessigsäure-dimethylester und 1 Mol.-Gew. Phosgen in Äther (JONGKEES, *R.* **27**, 317). — Weiße Krystalle (aus Chloroform). F: 74°. Löslich in organischen Lösungsmitteln, außer in Ligroin. — Reagiert mit alkoh. Ammoniak unter Bildung der Verbindung

$$\begin{matrix} HN\cdot CO \\ \dot{O}C\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$$ (Syst. No. 3587).

Carbonyl-bis-[iminodiessigsäure-dimethylester], Carbonyl-bis-[diglykolamidsäure-dimethylester] $C_{13}H_{20}O_9N_2 = CO[N(CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3)_2]_2$. *B.* Aus 4 Mol.-Gew. Iminodiessigsäure-dimethylester und 1 Mol.-Gew. Phosgen in Äther (J., *R.* **27**, 317) — Nadeln (aus Äther). F: 88—89°. — Wird durch kaltes Barytwasser in Iminodiessigsäure, durch alkoh. Ammoniak in Carbonyl-bis-[iminodiessigsäurediamid] (s. u.) verwandelt.

Carbomethoxy-iminodiessigsäure-diamid, Carbomethoxy-diglykolamidsäure-diamid $C_6H_{11}O_4N_3 = CH_3\cdot O_2C\cdot N(CH_2\cdot CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Aus Carbomethoxy-iminodiessigsäure-dimethylester und alkoh. Ammoniak (JONGKEES, *R.* **27**, 315). Durch Verseifung von Carbomethoxy-iminodiessigsäure-dinitril mit konz. Salzsäure (J.). — Weiße Nadeln. Zersetzungspunkt: 212°.

Carbonyl-bis-[iminodiessigsäure-diamid], Carbonyl-bis-[diglykolamidsäure-diamid] $C_9H_{16}O_5N_6 = CO[N(CH_2\cdot CO\cdot NH_2)_2]_2$. *B.* Aus Carbonyl-bis-[iminodiessigsäure-dimethylester] und alkoh. Ammoniak (JONGKEES, *R.* **27**, 318). — Weiße Nadeln. Zersetzungspunkt: 250°. Löslich in heißem Wasser.

Carbomethoxy-iminodiessigsäure-dinitril, Carbomethoxy-diglykolamidsäure-dinitril $C_6H_7O_2N_3 = CH_3\cdot O_2C\cdot N(CH_2\cdot CN)_2$. *B.* Aus Iminodiessigsäure-dinitril und Chlorameisensäuremethylester in Gegenwart von K_2CO_3 (JONGKEES, *R.* **27**, 313). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 63—64°. Kp_{15}: 189° (partielle Zers.). Unlöslich in Petroläther. — Konz. Salzsäure verseift zu Carbomethoxyiminodiessigsäure-diamid. Mit alkoh. Ammoniak entsteht bei 15° ein Prod., das beim Kochen mit Wasser unter NH_3-Abspaltung in die Verbindung $\begin{matrix} HN\cdot CO\cdot N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2 \\ HN:C\text{——}CH_2 \end{matrix}$ (Syst. No. 3587) übergeht (J., *R.* **27**, 322).

Carbonyl-bis-[iminodiessigsäure-dinitril], Carbonyl-bis-[diglykolamidsäure-dinitril] $C_9H_8ON_6 = CO[N(CH_2\cdot CN)_2]_2$. *B.* Aus 4 Mol.-Gew. Iminodiessigsäure-dinitril und 1 Mol.-Gew. Phosgen in Äther (JONGKEES, *R.* **27**, 319). — Weiße Blättchen (aus siedendem Wasser). F: 155°.

Trimethylamin-$\alpha.\alpha'.\alpha''$-tricarbonsäure, „Triglykolamidsäure" $C_6H_9O_6N = N(CH_2\cdot CO_2H)_3$. *B.* Beim Kochen von Chloressigsäure mit Ammoniak, neben anderen Verbindungen (HEINTZ, *A.* **122**, 260, 269; LÜDDECKE, *A.* **147**, 272). Beim Kochen des entsprechenden Nitrils (S. 370) mit Barytwasser (ESCHWEILER, *A.* **278**, 234). — Kleine prismatische Krystalle. 100 Tle. Wasser lösen bei 5° 0,1338 Tle. Säure (H., *A.* **122**, 269). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 560 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **49**, 484). Verbindet sich nicht mit Säuren (H., *A.* **136**, 221). — Zerfällt bei der Destillation in NH_3, CO_2, $NH(CH_3)_2$ u. a. (L., *A.* **147**, 282). Geht durch Zink und Schwefelsäure in Äthyliminodiessigsäure $C_2H_5\cdot N(CH_2\cdot CO_2H)_2$ über (L., *A.* **147**, 289). Wird von rauchender Salzsäure in geschlossenem Rohr bei 190—200° in Glykolsäure und Iminodiessigsäure gespalten (H., *A.* **149**, 88). Salpetrige Säure ist ohne Wirkung (H., *A.* **138**, 314). — $(NH_4)_2C_6H_7O_6N + H_2O$. *B.* Durch Verdunsten der Lösung der Säure in NH_3 im Wasserbade und Überschichten der konz. Lösung mit Alkohol (H., *A.* **122**, 273). Zollange Nadeln. — $K_2C_6H_7O_6N + H_2O$. In Wasser leicht lösliche, lange Nadeln (L., *A.* **147**, 274). — $Ag_3C_6H_6O_6N$. Krystallinischer Niederschlag. In Wasser fast unlöslich (H., *A.* **122**, 274). — $BaC_6H_7O_6N + H_2O$. Säulen. Schwer löslich in Wasser (L., *A.* **147**, 275). — $Ba_3(C_6H_6O_6N)_2 + 4H_2O$. Blättchen. In Wasser unlöslich. Geht durch Essigsäure in das zweibasische Salz über (L., *A.* **147**, 278). — $Hg_3(C_6H_6O_6N)_2$. Weißer Niederschlag. Löslich in warmem Wasser (KIESERITZKY, *Ph. Ch.* **28**, 390). — $PbC_6H_7O_6N + 2H_2O$. Säulen. Löslich in 30 Tln. Wasser (L., *A.* **147**, 276). — $Pb_3(C_6H_6O_6N)_2$. Blättchen (L., *A.* **147**, 281).

Triglykolamidsäure-trimethylester $C_9H_{15}O_6N = N(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Veresterung der Triglykolamidsäure (STADNIKOW, Ж. **41**, 910, 918; *C.* **1909** II, 1989). — Kp_{13}: 167°. $D_4^{16,5}$: 1,2130; $D_4^{27,5}$: 1,2018. n^{20}: 1,4500.

Triglykolamidsäure-triäthylester $C_{12}H_{21}O_6N = N(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_3$. *Darst.* Aus dem Silbersalz der Triglykolamidsäure und Äthyljodid in geschlossenem Rohr bei 100° (HEINTZ, *A.* **140**, 264). — Dickes Öl. Siedet bei 280—290° nicht ganz ohne Zers. (H.); Kp_{17}: 184° STADNIKOW, Ж. **41**, 918; *C.* **1909** II, 1989). $D_4^{16,5}$: 1,1118; $D_4^{9,5}$: 1,1182; $n^{19,5}$: 1,4440 (ST.). In warmem Wasser schwerer löslich als in kaltem, leicht in Alkohol und Äther (H.).

Triglykolamidsäure-triamid $C_6H_{12}O_3N_4 = N(CH_2 \cdot CO \cdot NH_2)_3$. *B.* Die alkoh. Lösung des Triäthylesters der Triglykolamidsäure wird mit Ammoniak gesättigt und stehen gelassen (HEINTZ, *A.* **140**, 267). Entsteht auch neben anderen Produkten bei der Einw. von alkoh. Ammoniak auf Chloressigsäureamid in geschlossenem Rohr bei 100° (SCHENCK, *Ar.* **247**, 509). — Krystallisiert aus heißem Wasser, worin es leicht löslich ist, in rechtwinkligen Tafeln, aus Alkohol in mikroskopischen Blättchen; schwer löslich in kochendem Alkohol (H.). — $C_6H_{12}O_3N_4 + HCl$. Prismen. Leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol (H.). — $C_6H_{12}O_3N_4 + HCl + AuCl_3$. Goldglänzende Nadeln oder Blätter. F: 180° (SCH., *A.* **247**, 510). Schwer löslich in Wasser (H.). — $2\,C_6H_{12}O_3N_4 + 2\,HCl + PtCl_4$. Dünne Blätter. Sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (H.).

Triglykolamidsäure-trinitril $C_6H_6N_4 = N(CH_2 \cdot CN)_3$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 100 g Hexamethylentetramin (Bd. I, S. 583) in 500 ccm Wasser mit einer 30—40%igen Lösung von 120 g HCN und mit 450 g rauchender Salzsäure (ESCHWEILER, *A.* **278**, 233). Beim Erwärmen von Glykolsäurenitril mit $^1/_3$ Mol.-Gew. Ammoniak (E.). — *Darst.* Man versetzt 30—40%ige Formaldehyd-Lösung mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. rauchender Salzsäure, tröpfelt die konz. wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. KCN hinzu und läßt einen Tag stehen (E.). — Salmiakähnliche Krystalle (aus salzsäurehaltigem Wasser); lange Nadeln (aus Alkohol). F: 126° (E.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 846,2 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **49**, 498). — Beim Erhitzen mit Barytwasser entsteht Triglykolamidsäure, beim Kochen mit Salzsäure entsteht daneben auch Iminodiessigsäure (E.).

Oxyacetyl-aminoessigsäure-äthylester, Oxyacetyl-glycin-äthylester $C_6H_{11}O_4N = HO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man erwärmt 1,7 g Diazoacetylglycinester $N_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 3642) mit 10 ccm Wasser etwa $^1/_2$ Stde. auf dem Wasserbad, bis die Stickstoffentwicklung beendet ist (CURTIUS, DARAPSKY, *B.* **39**, 1376). — Prismen (aus Benzol). F: 68,5°. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Chloroform, in warmem Benzol; sehr wenig löslich in Äther und Ligroin.

Acetoxyacetyl-aminoessigsäure-äthylester, Acetoxyacetyl-glycin-äthylester $C_8H_{13}O_5N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Diazoacetylglycinester und Eisessig unter Eiskühlung (CURTIUS, DARAPSKY, *B.* **39**, 1377). — Blättchen (aus warmem Benzol). F: 88—89°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, mäßig löslich in Äther und kaltem Benzol, schwer in heißem Ligroin.

[l-α-Oxy-propionyl]-aminoessigsäure, [l-Lactyl]-glycin $C_5H_9O_4N = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus [l-α-Brom-propionyl]-glycin, Wasser und Silbercarbonat (E. FISCHER, *B.* **40**, 493). — Gibt mit 10%iger Schwefelsäure l-Milchsäure.

[dl-α-Oxy-propionyl]-aminoessigsaure, [dl-Lactyl]-glycin $C_5H_9O_4N = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus [dl-α-Brom-propionyl]-glycin, Wasser und Silbercarbonat (E. FISCHER, *B.* **40**, 493). — Krystalle (aus Essigester). F: 108,5—109,5° (korr.). Leicht löslich in kaltem Alkohol, schwer in heißem Chloroform und Äther, leicht in Wasser mit ziemlich stark saurer Reaktion. — Liefert bei der Hydrolyse dl-Milchsäure.

[akt.-α-Oxy-isovaleryl]-aminoessigsäure, [akt.-α-Oxy-isovaleryl]-glycin $C_7H_{13}O_4N = (CH_3)_2CH \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus [d-α-Brom-isovaleryl]-glycin in Wasser mit Ag_2O (E. FISCHER, SCHEIBLER, *B.* **41**, 2899). — Sirup. Leicht löslich in kaltem Wasser. — Gibt beim Kochen mit 10%iger Schwefelsäure aktive α-Oxy-isovaleriansäure. — $Zn(C_7H_{12}O_4N)_2 + 5\,H_2O$. Platten (aus Wasser). Wird bei 100° unter 15—20 mm Druck über P_2O_5 wasserfrei. Löslich in 10 Tln. Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: +48,7° (in Wasser; 0,1168 g wasserfreies Salz gelöst zu 1,6280 g).

[α-Oxy-isocapronyl]-aminoessigsäure, [α-Oxy-isocapronyl]-glycin $C_8H_{15}O_4N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus [dl-α-Brom-isocapronyl]-glycin und alkoh. Trimethylamin-Lösung im Einschlußrohr bei 100° oder mit Pyridin und Wasser auf

dem Wasserbad (E. FISCHER, GLUUD, *A.* **369**, 273). — Krystalle (aus heißem Chloroform). F: 109° (korr.). Leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol, löslich in Chloroform und Äther. — $Cu(C_8H_{14}O_4N_2)_2 + 2H_2O$. Blaßblaue Nadeln oder Prismen (aus heißem Wasser).

f) Derivate, welche durch Kuppelung der Aminogruppe mit Glycin hervorgehen.

Aminoacetyl-aminoessigsäure, Glycyl-glycin $C_4H_8O_3N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.5-Dioxo-piperazin $\begin{matrix} H_2C\cdot NH\cdot CO \\ OC\cdot NH\cdot CH_2 \end{matrix}$ (Syst. No. 3587) durch Aufkochen mit konz. Salzsäure (E. FISCHER, FOURNEAU, *B.* **34**, 2870) oder besser durch Schütteln mit n-Natronlauge bei gewöhnlicher Temp. (E. FISCHER, *B.* **38**, 607). Abscheidung als glycylglycin-N-carbonsaures Barium: SIEGFRIED, *B.* **39**, 399. — Blättchen (aus Wasser + Alkohol). Zersetzt sich, rasch erhitzt, ohne zu schmelzen, bei 215—220° (E. F., FOUR.). Leicht löslich in heißem Wasser, sehr wenig in Alkohol; unlöslich in Äther (E. F., FOUR.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 472,4 Cal. (E. F., WREDE, *C.* **1904 I**, 1548). Glycylglycin löst frisch gefälltes Kupferoxyd zu einer tiefblauen Flüssigkeit, aus welcher sich beim Eindampfen das in Wasser sehr leicht lösliche Kupfersalz in tiefblauen kleinen Prismen abscheidet (E. F., FOUR.). — Bei der Oxydation von Glycylglycin mit Calciumpermanganat entsteht Oxamidsäure-N-essigsäure $HO_2C\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (POLLACK, *B. Ph. P.* **7**, 17; KRÄMER, *B.* **39**, 4385). Glycylglycin liefert mit α-Brom-isocapronylchlorid und Natronlauge [α-Brom-isocapronyl]-glycylglycin, mit Benzoylchlorid in analoger Weise Benzoylglycylglycin (Syst. No. 920) (E. F., *B.* **38**, 608). Bindung von CO_2 durch Glycylglycin in Gegenwart von Kalkmilch: SIEGFRIED, LIEBERMANN, *H.* **54**, 438. — Glycylglycin wird bei subkutaner Injektion vom Organismus des Kaninchens in Glycin übergeführt (ABDERHALDEN, BERGELL, *H.* **39**, 10). Abbau im Organismus des Hundes: A., TERUUCHI, *H.* **47**, 159. Hydrolyse durch wäßr. Rindsleberextrakt: A., T., *H.* **47**, 466; durch das Extrakt der Dünndarmschleimhaut des Rindes: A., T., *H.* **49**, 10; durch das Extrakt der Dünndarmschleimhaut des Schweins: EULER, *H.* **51**, 218; durch die Preßsäfte aus Muskeln, Niere und Leber von Kaninchen (A., HUNTER, *H.* **48**, 537); durch den Preßsaft aus Rindermuskeln, Hundemuskeln, Hundeniere, Hundeleber: A., T., *H.* **49**, 4; durch den Darmsaft des Hundes: A., T., *H.* **49**, 10. Hydrolyse durch Hefepreßsaft und Papayotin: A., T., *H.* **49**, 21; durch den Preßsaft keimender Samen des Weizens und der Lupinen: A., SCHITTENHELM, *H.* **49**, 26. Kinetik der Spaltung des Glycylglycins durch Erepsin: EULER, *H.* **51**, 213; *C.* **1907 II**, 1237. Glycylglycin konnte durch Pankreatin nicht gespalten werden (E. FISCHER, BERGELL, *B.* **36**, 2598).

$C_4H_8O_3N_2 + HCl + H_2O$. Nadeln (aus 95%igem Alkohol). Ziemlich leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol. Schwer löslich in starker Salzsäure (E. FISCHER, FOURNEAU, *B.* **34**, 2871). — $C_4H_8O_3N_2 + HNO_3$. Nadeln (aus Methylalkohol). Schwer löslich in Alkohol, Äther, löslich in Wasser und heißem Methylalkohol (DONK, *R.* **26**, 212).

Acetyl-glycyl-glycin $C_6H_{10}O_4N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandeln des Acetyl-glycyl-glycin-äthylesters (S. 373) mit verd. Natronlauge bei gewöhnlicher Temp. (E. FISCHER, OTTO, *B.* **36**, 2115). — Tafeln (aus Alkohol). F: 187—189° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol, Aceton und Äther.

Chloracetyl-glycyl-glycin $C_6H_9O_4N_2Cl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus salzsaurem Glycylglycin und Chloracetylchlorid in alkal. Lösung (E. FISCHER, *B.* **37**, 2500). Durch Behandeln von Chloracetyl-glycyl-glycinester (S. 373) mit n-Natronlauge bei gewöhnlicher Temp. (E. FISCHER, OTTO, *B.* **36**, 2114). — *Darst.* Man löst 108 g gepulvertes Glycinanhydrid (2.5-Dioxo-piperazin, Syst. No. 3587) in 540 ccm 2 n-Natronlauge bei gewöhnlicher Temp., kühlt nach 15 Minuten stark ab, setzt unter Schütteln und Kühlung abwechselnd in 12 Portionen 120 g Chloracetylchlorid ($1^1/_8$ Mol.) und 260 ccm 5 n-Natronlauge innerhalb $^3/_4$ Stdn. zu, übersättigt mit 5 n-Salzsäure und läßt nach Einimpfen einiger Kryställchen von Chloracetyl-glycyl-glycin einige Stunden bei 0° stehen; die Hauptmenge des Chloracetyl-glycyl-glycins scheidet sich aus, der Rest kann durch Einengen der Mutterlauge bei 15—20 mm gewonnen werden (E. FISCHER, *B.* **39**, 2931). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 178—180° (korr.) unter Braunfärbung (E. F., O.). Leicht löslich in heißem Alkohol, weniger in Aceton, Chloroform und Äther (E. F., O.). — Liefert beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak auf 100° Diglycylglycin (S. 374) (E. F., O.; E. F., *B.* **36**, 2983).

[d-α-Brom-propionyl]-glycyl-glycin $C_7H_{11}O_4N_2Br = CH_3\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus d-α-Brom-propionsäure-chlorid und Glycylglycin (E. FISCHER, *B.* **41**, 860). — Prismen (aus heißem Wasser). F: 172°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Äther. $[\alpha]_D^{20}$: +29,7° (in alkal. Lösung; 0,3602 g Substanz in 4,1880 g Lösung).

[l-α-Brom-propionyl]-glycyl-glycin $C_7H_{11}O_4N_2Br = CH_3\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Glycinanhydrid durch Behandlung mit l-α-Brom-propionylchlorid

und 2 n-Natronlauge unter Kühlung (E. F., *B.* **39**, 2922). — Prismen (aus heißem Wasser). F: 172° (korr.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Aceton, schwer in Äther.

[dl-α-Brom-propionyl]-glycyl-glycin $C_7H_{11}O_4N_2Br = CH_3 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandeln des [dl-α-Brom-propionyl]-glycyl-glycin-äthylesters (S. 373) mit n-Natronlauge in der Kälte (E. FISCHER, *B.* **36**, 2986). Aus salzsaurem Glycylglycin in 2 n-Natronlauge und dl-α-Brom-propionylchlorid in Chloroform (E. F.). — Schmilzt bei 166—167° (korr.) unter schwacher Gelbfärbung. Löslich in 35 Tln. kaltem Wasser, schwer löslich in Aceton, Alkohol und Äther.

[α.β-Dibrom-propionyl]-glycyl-glycin $C_7H_{10}O_4N_2Br_2 = CH_2Br \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus salzsaurem Glycylglycin und α.β-Dibrom-propionylchlorid in n-Natronlauge unter starker Kühlung (E. FISCHER, *B.* **37**, 2509). — Schief abgeschnittene Prismen (aus Wasser). F: 184° (korr.) (Zers.). Ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol und Wasser, fast unlöslich in Äther, Petroläther, Benzol, Chloroform. — Durch wäßr. Ammoniak wird alles Brom abgespalten.

[α-Brom-isocapronyl]-glycyl-glycin $C_{10}H_{17}O_4N_2Br = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandeln des [α-Brom-isocapronyl]-glycyl-glycin-äthylesters (S. 373) mit n-Natronlauge bei gewöhnlicher Temp. (E. FISCHER, *B.* **36**, 2989). Durch Behandeln von salzsaurem Glycylglycin mit α-Brom-isocapronylchlorid in alkal. Lösung bei 0° (E. F.). Man schüttelt Glycinanhydrid mit n-Natronlauge und setzt die erhaltene Lösung von Glycylglycin-Natrium mit α-Brom-isocapronylchlorid und n-Natronlauge bei 0° um (E. FISCHER, *B.* **38**, 608). — Nadeln (aus Wasser). F: 144—145° (korr.) (E. F., *B.* **36**, 2989). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und heißem Wasser, weniger in Chloroform, kaltem Wasser, Äther und Petroläther (E. F., *B.* **36**, 2989).

Bromacrylyl-glycyl-glycin $C_7H_9O_4N_2Br = C_2H_2Br \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus [α.β-Dibrom-propionyl]-glycyl-glycin-äthylester (S. 373) bei Einw. von n-Natronlauge (E. F., *B.* **37**, 2511). — Prismen. F: 202° (korr.) (Zers.). Ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol, schwer in Aceton und Chloroform, fast unlöslich in Äther und Petroläther. — Reduziert in alkal. Lösung momentan $KMnO_4$. Verliert in ammoniakalischer Lösung schon in der Kälte Halogen.

α-Form des Carboxy-glycyl-glycins, unbeständiges Carboxy-glycyl-glycin, unbeständige Glycylglycin-carbonsäure $C_5H_8O_5N_2 = HO_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. LEUCHS, MANASSE, *B.* **40**, 3235. — *B.* Aus Glycylglycin und CO_2 in Gegenwart von Barytwasser (SIEGFRIED, *B.* **39**, 399). — $BaC_5H_6O_5N_2$. Löslich in kaltem Wasser (S.). Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser in Bariumcarbonat und Glycylglycin (S.; S., LIEBERMANN, *H.* **54**, 438; LEUCHS, *B.* **39**, 861). Reagiert gegen Curcuma stark alkalisch (LEUCHS).

β-Form des Carboxy-glycyl-glycins, beständiges Carboxy-glycyl-glycin, beständige Glycylglycin-carbonsäure $C_5H_8O_5N_2 = HO_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. LEUCHS, MANASSE, *B.* **40**, 3235. — *B.* Durch Kochen von α- oder β-Carbäthoxyglycylglycinäthylester $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (S. **373**, **374**) mit n-Natronlauge (E. FISCHER, *B.* **35**, 1097; **36**, 2097). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt, rasch erhitzt, gegen 208° (korr.) (Gasentwicklung). Löslich in warmem Wasser, viel schwerer in Alkohol; fast unlöslich in Äther. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 473,7 Cal. (E. FISCHER, WREDE, *C.* **1904** I, 1548). Vermag (in Gegenwart von Kalkmilch) keine Kohlensäure zu binden (SIEGFRIED, LIEBERMANN, *H.* **54**, 439). — $BaC_5H_6O_5N_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Gleich schwer löslich in kaltem und in heißem Wasser (ca. in 90 Tln.) (LEUCHS, *B.* **39**, 861). Die wäßr. Lösung reagiert gegen Lackmus schwach alkalisch, nicht aber gegen Curcuma (LEUCHS). Wird beim Kochen mit Wasser nicht verändert (LEUCHS).

Carbäthoxy-glycyl-glycin $C_7H_{12}O_5N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch 1-stdg. Stehenlassen einer Lösung von 5 g α-Carbäthoxyglycyl-glycin-äthylester (S. 373) in 20 ccm Wasser mit 23 ccm n-Natronlauge, Zufügen von 23 ccm n-Salzsäure und Eindampfen im Vakuum auf 20 ccm (E. FISCHER, *B.* **35**, 1096). — Nädelchen (aus Wasser oder Alkohol). Schmilzt gegen 140° (korr.), zersetzt sich gegen 200° unter Gasentwicklung; sehr leicht löslich in heißem Wasser, viel schwerer in Alkohol; reduziert siedende ammoniakalische Silberlösung (E. F., *B.* **35**, 1097). Reagiert mit Thionylchlorid bei 35—40° lebhaft unter Bildung eines amorphen rotgefärbten Chlorids (E. F., *C.* **1903** I, 1303; *B.* **36**, 2099). — Kupfersalz. Hellgrüne Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser (E. F., *B.* **35**, 1097). — Silbersalz. Nadeln. Ziemlich schwer löslich (E. F., *B.* **35**, 1097).

Carbonyl-bis-[glycyl-glycin] $C_9H_{14}O_7N_4 = CO(NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Durch Verseifen des Carbonyl-bis-[glycylglycin-äthylesters] (S. 374) mit verd. Natronlauge (E. FISCHER, *B.* **35**, 1102). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt, rasch erhitzt, gegen 232°

(korr.) unter Aufschäumen. Löslich in etwa 10 Tln. heißem Wasser, schwerer in Alkohol, Eisessig, Benzol, Äther. — Silbersalz. Kleine Prismen (aus Wasser). Sehr wenig löslich.

Aminoacetyl-aminoessigsäure-äthylester, Glycyl-glycin-äthylester $C_6H_{12}O_3N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht durch Sättigen einer gekühlten Suspension von 10 g Glycinanhydrid $\begin{matrix} H_2C \cdot NH \cdot CO \\ OC \cdot NH \cdot CH_2 \end{matrix}$ (Syst. No. 3587) in 270 ccm absol. Alkohol mit Chlorwasserstoff und rasches Erhitzen zum Sieden (E. FISCHER, FOURNEAU, *B.* **34**, 2872). — Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 88—89° (korr.) (E. F., FOUR.). In Wasser mit alkal. Reaktion sehr leicht löslich; sehr leicht löslich auch in Chloroform und Alkohol, schwerer in Aceton, ziemlich schwer in Äther (E. F., FOUR.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 805,3 Cal. (E. F., WREDE, *C.* **1904** I, 1548). — Geht beim Aufbewahren der wäßr. Lösung, sowie bei der Einw. von alkoh. Ammoniak oder Natriumäthylat in Glycinanhydrid über; auch beim Erhitzen auf 190° entsteht Glycinanhydrid, neben kleinen Mengen des Triglycylglycin-äthylesters (S. 377) (E. F., FOUR., *B.* **34**, 2873). Gibt mit salpetriger Säure Diazoacetyl-aminoessigsäureäthylester $N_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 3642) (CURTIUS, DARAPSKY, *B.* **39**, 1374). — $C_6H_{12}O_3N_2 + HCl$. Nadeln. Schmilzt, rasch erhitzt, gegen 182° (korr.) unter Zers.; leicht löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in siedendem Alkohol (E. F., FOUR.).

Acetyl-glycyl-glycin-äthylester $C_8H_{14}O_4N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch 5 Minuten langes Erwärmen von 1 Tl. Glycyl-glycin-äthylester mit 2 Tln. Essigsäureanhydrid (E. FISCHER, *B.* **35**, 1101). — Krystalle (aus Alkohol). F: 152° (korr.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, Äther.

Chloracetyl-glycyl-glycin-äthylester $C_8H_{13}O_4N_2Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chloracetylchlorid und Glycyl-glycin-äthylester in Chloroform (E. FISCHER, OTTO, *B.* **36**, 2113). Aus 2 g Diazoacetyl-glycyl-glycin-äthylester $N_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 3642) in 50 ccm absol. Alkohol und 6 g alkoh. Salzsäure (enthaltend 1,6 g HCl) (CURTIUS, THOMPSON, *B.* **39**, 1381). — Krystalle. F: 153—154° (korr.) (E. F., O.), 151° (C., TH.). Löslich in Aceton und Chloroform, sehr wenig löslich in Äther (C., TH.). — Liefert beim Erhitzen mit NH_3 auf 100° eine farblose, in Wasser schwer lösliche Masse, die starke Biuret-Reaktion gibt (E. F., O.).

Dijodacetyl-glycyl-glycin-äthylester $C_8H_{12}O_4N_2I_2 = CHI_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man suspendiert fein gepulverten Diazoacetyl-glycyl-glycin-äthylester in absol. Alkohol und trägt Jod ein (CURTIUS, THOMPSON, *B.* **39**, 1380). — Gelbliche Nädelchen (aus heißem Alkohol). Schmilzt bei 169° zu einer braunen Flüssigkeit. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr wenig in Äther.

[α-Brom-propionyl]-glycyl-glycin-äthylester $C_9H_{15}O_4N_2Br = CH_3 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Glycyl-glycin-äthylester und α-Brom-propionylbromid in Chloroform (E. FISCHER, *B.* **36**, 2985). — Vierseitige schiefe Tafeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 135—136° (korr.). Leicht löslich in heißem Chloroform, Alkohol und Aceton, schwer in Äther und Petroläther.

[α.β-Dibrom-propionyl]-glycyl-glycin-äthylester $C_9H_{14}O_4N_2Br_2 = CH_2Br \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus einer Lösung von Glycyl-glycin-äthylester in Chloroform und einer äther. Lösung von α.β-Dibrom-propionylchlorid (E. FISCHER, *B.* **37**, 2510). — Prismen (aus 20 Tln. heißem Wasser). F: 150—152° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und siedendem Essigester, schwer in Benzol und Äther, fast unlöslich in Petroläther. — Gibt mit Natronlauge Bromacrylyl-glycyl-glycin.

[α-Brom-isocapronyl]-glycyl-glycin-äthylester $C_{12}H_{21}O_4N_2Br = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Vermischen einer gekühlten Lösung von Glycyl-glycin-äthylester in Chloroform mit α-Brom-isocapronylchlorid in Chloroform (E. FISCHER, *B.* **36**, 2988). Man schüttelt 3 g [α-Brom-isocapronyl]-glycin und 20 ccm Acetylchlorid nach Zusatz von 3 g PCl_5 10—15 Minuten lang bei gewöhnlicher Temp. bis zur klaren Lösung, verdampft die mit Eis abgekühlte Flüssigkeit mittels einer Luftpumpe rasch bei ca. 0,3 mm, löst den zurückbleibenden Sirup in Äther und tröpfelt in eine absol.-äther., stark gekühlte Lösung von überschüssigem Glycinäthylester ein (E. FISCHER, *B.* **37**, 3070). — Nadeln (aus Alkohol). F: 124—125° (korr.) (E. F., *B.* **36**, 2989). Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser, leicht in heißem Alkohol, Aceton und Chloroform, schwer in Alkohol Benzol und Petroläther (E. F., *B.* **36**, 2989).

α-Form des Carbäthoxy-glycyl-glycin-äthylesters, α-[Carbäthoxyglycylglycin-äthylester] $C_9H_{16}O_5N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Zur Bezeichnung vgl. E. FISCHER, *B.* **36**, 2096. Zur Konstitution vgl. LEUCHS, MANASSE, *B.* **40**, 3235. — *B.*

Durch Zufügen von Sodalösung zu einer gekühlten, wäßr., mit Chlorameisensäureäthylester versetzten Lösung von Glycylglycin-äthylester (E. FISCHER, FOURNEAU, *B.* **34**, 2875). Das aus Carbäthoxy-glycin und Thionylchlorid entstehende Chlorid $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COCl$ wird mit Glycinäthylester in Gegenwart von Äther behandelt (E. FISCHER, OTTO, *B.* **36**, 2110). — Spieße (aus wenig Wasser), flache Prismen oder Spieße (aus Essigester + Petroläther). F: 87° (korr.) (E. F., FOUR.). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, schwerer in Äther (E. F., FOUR.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1123,2 Cal. (E. F., WREDE, *C.* **1904** I, 1548). — Bei der Einw. von verflüssigtem Ammoniak entsteht Carbäthoxy-glycyl-glycin-amid $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (S. 376) (E. FISCHER, *B.* **35**, 1095). Wird bei der Verseifung durch Kochen mit n-Natronlauge in die beständige Glycylglycincarbonsäure (S. 372) umgewandelt (E. F., *B.* **35**, 1097; L., M., *B.* **40**, 3236).

Verbindung $C_6H_{11}O_4N_5$ [Guanidinsalz eines Glycylglycincarbonsäureanhydrids (?) $CH_5N_3 + C_5H_6O_4N_2$ (?)]. *B.* Durch 15-stdg. Erhitzen einer alkoh. Lösung des α-Carbäthoxyglycylglycinäthylesters mit Guanidin auf 100° (E. FISCHER, *B.* **35**, 1099). — Prismen (aus 30 Tln. Methylalkohol). F: 224°. Leicht löslich in Wasser mit alkal. Reaktion.

β-Form des Carbäthoxy-glycyl-glycin-äthylesters, β-[Carbäthoxyglycylglycinäthylester] $C_9H_{16}O_5N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Zur Bezeichnung vgl. E. FISCHER, *B.* **36**, 2096. Zur Konstitution vgl. LEUCHS, MANASSE, *B.* **40**, 3235. — *B.* Durch Kochen der beständigen Glycylglycincarbonsäure (S. 372) mit einer gesättigten Lösung von HCl in absol. Alkohol (E. FISCHER, *C.* **1903** I, 1303; *B.* **36**, 2097). — Farblose Prismen (aus absol. Alkohol). F: 148—150° (korr.) (E. F.). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer in Benzol, unlöslich in Äther (E. F.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1094,8 Cal. (E. F., WREDE, *C.* **1904** I, 1548). — Wird durch Kochen mit n-Natronlauge in die beständige Glycylglycincarbonsäure zurückverwandelt (E. F.). Liefert mit verflüssigtem Ammoniak β-Carbaminylglycylglycinamid (S. 376) (E. F.).

Carbaminyl-glycyl-glycin-äthylester $C_7H_{13}O_4N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3 g salzsaurem Glycylglycin-äthylester und 1,25 g Kaliumcyanat in 6 ccm Wasser (E. FISCHER, *B.* **35**, 1099). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 165° (korr.). Sehr leicht löslich in warmem Wasser, schwerer in Alkohol, Chloroform, Benzol, Äther (E. F., *B.* **35**, 1099). — Liefert mit verflüssigtem Ammoniak α-Carbaminylglycylglycinamid (S. 376) (E. F., *B.* **36**, 2098).

Carbonyl-bis-[glycyl-glycin-äthylester] $C_{13}H_{22}O_7N_4 = CO(NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Zu einer wäßr., stark gekühlten Lösung von salzsaurem Glycylglycinäthylester fügt man abwechselnd Phosgen in Toluol und Natronlauge (E. FISCHER, *B.* **35**, 1101). — Stäbchen (aus Wasser). Schmilzt, rasch erhitzt, gegen 233° unter Gasentwicklung. Löslich in ca. 90 Tln. siedendem Wasser, schwerer in Alkohol, fast unlöslich in Äther, Benzol.

Oxyacetyl-glycyl-glycin-äthylester $C_8H_{14}O_5N_2 = HO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man kocht 2 g Diazoacetyl-glycyl-glycin-äthylester (Syst. No. 3642) 15 Minuten mit 50 ccm Wasser (CURTIUS, THOMPSON, *B.* **39**, 1381). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 108°. Leicht löslich in kaltem Wasser und heißem Alkohol, unlöslich in Äther.

Acetoxyacetyl-glycyl-glycin-äthylester $C_{10}H_{16}O_6N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man trägt 1,5 g Diazoacetyl-glycyl-glycin-äthylester in 2 g Eisessig allmählich ein (CURTIUS, THOMPSON, *B.* **39**, 1381). — Gelbliche federförmige Gebilde (aus Alkohol). F: 124°. Löslich in Wasser, Chloroform, Alkohol und Aceton, sehr wenig löslich in Ligroin und Äther.

Diglycylglycin $C_6H_{11}O_4N_3 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Chloracetyl-glycyl-glycin und 25%igem wäßr. Ammoniak bei gewöhnlicher Temp., neben Glycinanhydrid (E. FISCHER, *B.* **37**, 2500; vgl. E. F., OTTO, *B.* **36**, 2114; E. F., *B.* **36**, 2983). — Nadeln (aus Alkohol und Wasser). Schmilzt gegen 246° (korr.) unter Zers. und vorheriger (215°) Gelbfärbung; leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther; löslich in verd. Salzsäure (E. F., *B.* **36**, 2984). Die wäßr. Lösung reagiert neutral; löst Kupferoxyd mit blauer Farbe in der Hitze; liefert in Lösung mit NaOH und $CuSO_4$ einen grünen krystallinischen Niederschlag; wird in schwefelsaurer Lösung durch Phosphorwolframsäure amorph gefällt (E. F., *B.* **36**, 2984). — Wird durch Salzsäure (D: 1,19) bei 25° in Glycin und Glycylglycin gespalten (E. F., ABDERHALDEN, *B.* **40**, 3561). Bindung von CO_2 durch Diglycylglycin in Gegenwart von Kalkmilch: SIEGFRIED, LIEBERMANN, *H.* **54**, 443. — Abbau im Organismus des Hundes: A., TERUUCHI, *H.* **47**, 161). Abbau durch Rinderblutplasma: A., MC LESTER, *H.* **55**, 371; durch rote Blutkörperchen des Rindes: A., MANWARING, *H.* **55**, 377; durch Plasma und Serum des Pferdeblutes: A., OPPLER, *H.* **53**, 295; durch den Preßsaft von Schweineaugenlinsen: A., LUSSANA, *H.* **55**, 391; durch den Preßsaft von Kälberhirn: A., LU., *H.* **55**, 393. Abbau durch den Preßsaft von Psalliota campestris: A., RILLIET, *H.* **55**, 395.

Diglycylglycin-methylester $C_7H_{13}O_4N_3 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht aus Diglycylglycin und Methylalkohol beim Einleiten von HCl ohne Kühlung; man zerlegt das Salz mit methylalkoh. Natriummethylat (E. Fischer, *B.* **39**, 469). — Nadeln oder Prismen (aus Chloroform + Äther). F: gegen 111° (korr.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und heißem Chloroform, sehr wenig löslich in Äther. Reagiert auf Lackmus alkalisch. — Gibt beim Erhitzen auf 100° Pentaglycylglycinmethylester neben einem zweiten, amorphen Kondensationsprodukt. — $C_7H_{13}O_4N_3$ + HCl. Blättchen (aus Methylalkohol). Sintert bei 200°; schmilzt bei 204° (korr.) unter Aufschäumen.

Diglycylglycin-äthylester $C_8H_{15}O_4N_3 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Behandeln von Diglycylglycin mit alkoh. Salzsäure (E. F., *B.* **36**, 2984). — Krystallinische Masse. Leicht löslich in Wasser (E. F., *B.* **37**, 2501). — $C_8H_{15}O_4N_3$ + HCl. Seideglänzende Nadeln (Curtius, Thompson, *B.* **39**, 1379); Tafeln (aus heißem Alkohol) (E. F., *B.* **36**, 2985). F: 214—219° (korr.) (Braunfärbung); leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol (E. F.).

Chloracetyl-diglycylglycin $C_8H_{12}O_5N_3Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Diglycylglycin und Chloracetylchlorid in alkal. Lösung (E. Fischer, *B.* **37**, 2501). — Vierseitige schiefe Tafeln (aus Wasser). F: 224° (korr.). Löslich in heißem, schwer löslich in kaltem Alkohol; die Löslichkeit nimmt dann gradweise ab für Aceton, Chloroform, Essigester und Äther. — Gibt mit der 5-fachen Menge 25%igen wäßr. Ammoniaks bei 100° Triglycylglycin.

Dijodacetyl-diglycylglycin-äthylester $C_{10}H_{15}O_5N_3I_2 = CHI_2 \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Diazoacetyl-diglycylglycin-äthylester $N_2CH \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ und alkoh. Jodlösung auf Zusatz von Äther (Curtius, *B.* **37**, 1296). — F: 190° (Zers.). Färbt sich am Licht bald gelb.

[d-α-Brom-propionyl]-diglycylglycin $C_9H_{14}O_5N_3Br = CH_3 \cdot CHBr \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Diglycylglycin mit d-α-Brom-propionylchlorid in Äther in Gegenwart von 2 n-Natronlauge (Abderhalden, Hirszowsky, *B.* **41**, 2850). — Nadeln (aus Wasser). Färbt sich gegen 183° braun, schmilzt gegen 189,5° (korr.) (Zers.). Löslich in heißem Wasser, unlöslich in Aceton, Alkohol, Äther, Petroläther, Chloroform. — Mit wäßr. Ammoniak entsteht [d-Alanyl]-diglycylglycin (S. 383).

[dl-α-Brom-propionyl]-diglycylglycin $C_9H_{14}O_5N_3Br = CH_3 \cdot CHBr \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Verseifen des [dl-α-Brom-propionyl]-diglycylglycin-äthylester (s. u.) mit n-Natronlauge (E. Fischer, *B.* **41**, 863). Aus Diglycylglycin, dl-α-Brom-propionylbromid und 2 n-Natronlauge (E. F.). — Kugelige Formen. Die aus dem Ester erhaltene Säure schmilzt bei 176° (korr.), die aus Diglycylglycin gewonnene Säure schmilzt bei 180° (korr.) zu einer gelben Flüssigkeit, die sich unter Schäumen zersetzt. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, sehr wenig in Essigester und Aceton.

[dl-α-Brom-propionyl]-diglycylglycin-äthylester $C_{11}H_{18}O_5N_3Br = CH_3 \cdot CHBr \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man führt [dl-α-Brom-propionyl]-glycylglycin mit PCl_5 in Gegenwart von Acetylchlorid in das entsprechende Chlorid über und setzt dieses in Chloroform mit Glycinäthylester um (E. Fischer, *B.* **41**, 862). — Nädelchen (aus Wasser + Alkohol). Zersetzt sich bei raschem Erhitzen gegen 189° (korr.), ohne zu schmelzen.

[d-α-Brom-isocapronyl]-diglycylglycin $C_{12}H_{20}O_5N_3Br = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Diglycylglycin und d-α-Brom-isocapronylchlorid in n-Natronlauge (E. Fischer, *B.* **39**, 2907). — Nadeln (aus heißem Wasser). Sintert bei 163° (korr.), schmilzt bei 168—169° (korr.) zu einer gelben Flüssigkeit. Sehr leicht löslich in warmem Alkohol, leicht in Aceton, sehr wenig in Essigester. $[\alpha]_D^{20}$: +31,98° (in alkal. Lösung; 0,3452 g Substanz gelöst in 2,5 ccm Wasser und 1,1 ccm n-NaOH zu 4,0384 g Gesamtlösung).

[dl-α-Brom-isocapronyl]-diglycylglycin $C_{12}H_{20}O_5N_3Br = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus [dl-α-Brom-isocapronyl]-diglycylglycin-äthylester (s. u.) durch Schütteln mit verd. Natronlauge (E. F., *B.* **38**, 611). — Krystalle (aus heißem Wasser), Nädelchen (aus Alkohol oder warmem Aceton). F: 168° (korr.) (schwache Braunfärbung). Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Aceton, sehr wenig in Äther und Chloroform. — Liefert mit wäßr. Ammoniak [dl-Leucyl]-diglycylglycin.

[dl-α-Brom-isocapronyl]-diglycylglycin-äthylester $C_{14}H_{24}O_5N_3Br = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man gibt zu einem Gemisch von [α-Brom-isocapronyl]-glycylglycin und Acetylchlorid PCl_5 und trägt das erhaltene Chlorid in eine verd. äther. Lösung von überschüssigem Glycinäthylester ein (E. Fischer, *B.* **38**, 610). Man gibt PCl_5 zu einem Gemisch von [d-α-Brom-isocapronyl]-glycin und Acetylchlorid und trägt die äther. Lösung des erhaltenen Chlorids in eine eisgekühlte Chloroform-Lösung von Glycylglycinäthylester ein (E. F.). — Knollenartige Aggregate (aus heißem Wasser); Nadeln

(aus heißem Alkohol). F: 184,5° (korr.) (schwache Gelbfärbung). Leicht löslich in heißem Alkohol. — Gibt beim Verseifen [dl-α-Brom-isocapronyl]-diglycylglycin.

[dl-α-Brom-isocapronyl]-diglycylglycylchlorid $C_{12}H_{19}O_4N_3ClBr = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Aus [dl-α-Brom-isocapronyl]-diglycylglycin beim Schütteln mit Acetylchlorid und PCl_5 (E. F., *B.* **39**, 456). — Farbloses Pulver. Empfindlich gegen Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol unter Erwärmung.

Carboxy-glycyl-glycin-amid, Glycylglycinamid-carbonsäure $C_5H_9O_4N_3 = HO_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Schütteln einer Lösung von 5 g Carbäthoxy-glycyl-glycin-amid (s. u.) in 35 ccm warmem Wasser mit 26 ccm n-Natronlauge (E. Fischer, *B.* **35**, 1098). — Blättchen oder Prismen (aus wenig Wasser). Schmilzt gegen 195° (korr.) unter Zers. Schwer löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol. — Gibt die Biuretreaktion nicht (E. F., *B.* **35**, 1105).

Carbäthoxy-glycyl-glycin-amid $C_7H_{13}O_4N_3 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. Zur Konstitution s. E. F., *B.* **35**, 1095. — *B.* Aus α-Carbäthoxyglycylglycinäthylester (S. 373) durch Einw. von verflüssigtem Ammoniak bei gewöhnlicher Temp. oder von bei 0° gesättigtem alkoh. Ammoniak bei 100° (E. F., Fourneau, *B.* **34**, 2876). — Blättchen (aus wenig Wasser oder Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, gegen 183° unter Zers. Schwer löslich in Äther. — Reduziert heiße alkal.-ammoniakal. Silberlösung. Gibt mit Natronlauge und wenig Kupfersalz eine schön rotviolette Färbung (vgl. E. F., *B.* **35**, 1105).

α-Form des Ureidoacetyl-glycin-amids, α-[Carbaminylglycylglycinamid] $C_5H_{10}O_3N_4 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Carbaminyl-glycyl-glycin-äthylester (S. 374) und verflüssigtem Ammoniak bei gewöhnlicher Temp. (E. Fischer, *C.* **1903** I, 1303; *B.* **36**, 2098). — Schief abgeschnittene Prismen (aus Wasser). F: 210° (korr.) (Zers.). Leichter löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform als die isomere β-Form. — Gibt mit Alkali und Kupfersalzen blauviolette Färbung.

β-Form des Ureidoacetyl-glycin-amids, β-[Carbaminylglycylglycinamid] $C_5H_{10}O_3N_4 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (?). *B.* Aus β-Carbäthoxyglycylglycinäthylester (S. 374) und verflüssigtem Ammoniak bei gewöhnlicher Temp. (E. F., *C.* **1903** I, 1303; *B.* **36**, 2097). — Farblose Krystalle (aus Wasser). Schmilzt gegen 246° (korr.) (Zers.; vorher Braunfärbung). Sehr leicht löslich in starker Salzsäure und Salpetersäure. Reagiert in wäßr. Lösung neutral und schmeckt schwach süß. — Gibt in wäßr. Lösung mit Kupfersulfat und Alkali eine reinblaue Färbung. Gibt mit Platinchlorid eine krystallinische Fällung.

Carbonyl-bis-[glycyl-glycin-amid] $C_9H_{16}O_5N_6 = CO(NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2)_2$. *B.* Durch Einw. von verflüssigtem Ammoniak auf den Carbonyl-bis-[glycyl-glycin-äthylester] (E. F., *B.* **35**, 1102). — Nädelchen (aus 50 Tln. heißem Wasser + etwas Ammoniak). Schmilzt gegen 270° (korr.) (Gasentw.). Gibt die Biuretreaktion.

Carboxy-diglycylglycin, Diglycylglycin-carbonsäure $C_7H_{11}O_6N_3 = HO_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch 8-stdg. Erwärmen der alkal. Lösung von α-Carbäthoxydiglycylglycinäthylester (s. u.) auf 80° (E. F., *C.* **1903** I, 1303; *B.* **36**, 2101). — Schiefe Tafeln (aus Wasser). F: 210° (korr.) (Zers.). Sehr wenig löslich in Alkohol. Reagiert in wäßr. Lösung stark sauer und löst Kupferoxyd.

Carbäthoxy-diglycylglycin $C_9H_{15}O_6N_3 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des α-Carbäthoxydiglycylglycinäthylesters (s. u.) mit n-Natronlauge bei gewöhnlicher Temp. (E. F., *C.* **1903** I, 1303; *B.* **36**, 2100). Durch Behandeln von Diglycylglycin mit n-Natronlauge und Chlorameisensäureäthylester bei 0° (E. F., *B.* **36**, 2985). — Nadeln oder Prismen (aus heißem Wasser). Schmilzt bei 212—214° (korr.) nach vorheriger Sinterung. Schwer löslich in heißem Alkohol und Chloroform, löslich in der 3-fachen Menge heißen Wassers mit stark saurer Reaktion. — Die wäßr. Lösung löst Kupferoxyd und gibt mit Alkali und Kupferoxyd kräftige violettblaue Färbung. Gibt in ammoniakalischer Lösung mit Silbernitrat einen farblosen krystallinischen Niederschlag.

α-Form des Carbäthoxy-diglycylglycin-äthylesters, α-[Carbäthoxydiglycylglycinäthylester] (zur Bezeichnung vgl. E. Fischer, *B.* **36**, 2096) $C_{11}H_{19}O_6N_3 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man gießt die Chloroformlösung des aus Carbäthoxy-glycylglycin und Thionylchlorid entstehenden amorphen Chlorids in die Chloroformlösung von Glycinäthylester unter Kühlung ein (E. Fischer, *C.* **1903** I, 1303; *B.* **36**, 2099). Das aus Carbäthoxy-glycin und Thionylchlorid entstehende Chlorid wird mit Glycylglycin-äthylester behandelt (E. F., *B.* **36**, 2100; E. F., Otto, *B.* **36**, 2110). — Nadeln (aus verd. warmem Alkohol). F: 163—164° (korr.). Löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther. Gibt mit Kupfersalzen und Alkali eine rotstichig blauviolette Färbung.

β-Form des Carbäthoxy-diglycylglycin-äthylesters, β-[Carbäthoxydiglycylglycinäthylester] (zur Bezeichnung vgl. E. Fischer, *B.* **36**, 2096) $C_{11}H_{19}O_6N_3 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot$

$[NH\cdot CH_2\cdot CO]_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Veresterung von Diglycylglycincarbonsäure (S. 376) mit alkoh. Salzsäure (E. FISCHER, *C.* **1903** I, 1303; *B.* **36**, 2102). — Blättchen (aus Wasser oder Alkohol). F: 148—150° (korr.). Leichter löslich als die isomere α-Form. Gibt mit Alkali und Kupfersalzen rein blaue Färbung.

Oxyacetyl-diglycylglycin-äthylester $C_{10}H_{17}O_6N_3 = HO\cdot CH_2\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erwärmen des Diazoacetyl-diglycylglycin-äthylesters (Syst. No. 3642) mit Wasser (CURTIUS, *B.* **37**, 1297). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol).

Carboxy-diglycylglycin-amid, Diglycylglycin-amid-carbonsäure $C_7H_{12}O_5N_4 = HO_2C\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Verseifung des Carbäthoxy-diglycylglycin-amids (s. u.) mit verd. Natronlauge bei gewöhnlicher Temp. (E. FISCHER, *C.* **1903** I, 1303; *B.* **36**, 2102). — Schiefe Tafeln (aus Wasser). F: 230—234° (korr.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. Reagiert in wäßr. Lösung sauer und gibt mit Alkali und Kupfersalz blauviolette Färbung.

Carbäthoxy-diglycylglycin-amid $C_9H_{16}O_5N_4 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Behandeln des α-Carbäthoxydiglycylglycinäthylesters (S. 376) mit verflüssigtem Ammoniak bei gewöhnlicher Temp. (E. F., *C.* **1903** I, 1303; *B.* **36**, 2101). — Prismen oder Platten (aus Wasser). F: ca. 235° (korr.). Sehr wenig löslich in absol. Alkohol, löslich in 6 Tln. kochenden Wassers. Gibt mit Alkali und Kupfersalzen rotviolette Färbung.

Triglycylglycin $C_8H_{14}O_5N_4 = H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim 1-stdg. Erhitzen von Chloracetyl-diglycylglycin mit der 5-fachen Menge 25%igen wäßr. Ammoniaks auf 100°, neben wenig Glycinanhydrid (E. FISCHER, *B.* **37**, 2502). Das Kupfersalz entsteht beim Kochen von salzsaurem Triglycylglycin-äthylester in Wasser mit Kupferhydroxyd (CURTIUS, *B.* **37**, 1294). — Farbloses krystallinisches Pulver (aus Wasser + Alkohol). Zeigt keinen Schmelzpunkt, beginnt bei 220°, sich zu zersetzen (E. F.). In Wasser schwerer löslich als die einfachen Polypeptide des Glycins; die wäßr. Lösung reagiert sehr schwach sauer und ist fast geschmacklos (E. F.). Gibt in alkal. Lösung mit Kupfersalzen Biuretfärbung; auch die wäßr. Lösung nimmt beim Erwärmen Kupferoxyd mit blauvioletter Farbe auf (E. F.). Bindung von CO_2 durch Triglycylglycin in Gegenwart von Kalkmilch: SIEGFRIED, LIEBERMANN, *H.* **54**, 444. — Abbau durch das Plasma und das Serum des Pferdeblutes: ABDERHALDEN, OPPLER, *H.* **53**, 295. — $Cu(C_8H_{13}O_5N_4)_2 + H_2O$. Anisotrope hellblaue Täfelchen. F: 158—159°. Leicht löslich in Wasser; die hellblaue Lösung färbt sich mit NaOH intensiv rot, auf Zusatz von Säuren verschwindet die Farbe (C.).

Triglycylglycin-methylester $C_9H_{16}O_5N_4 = H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Einleiten von HCl in eine eisgekühlte Lösung von Triglycylglycin in der 10-fachen Menge Methylalkohol (E. FISCHER, *B.* **39**, 2926). — Glänzende Nädelchen oder dünne Prismen (aus Methylalkohol). Färbt sich gegen 200° gelb, zersetzt sich bei 240° unter Schwarzfärbung. Leicht löslich in Wasser mit alkal. Reaktion, ziemlich leicht löslich in heißem Methylalkohol, löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther. Beim Erhitzen auf 100° beständig. Gibt starke Biuretfärbung. — $C_9H_{16}O_5N_4 + HCl$. Blättchen. Schmilzt bei 198—200° (korr.) unter Schäumen.

Triglycylglycin-äthylester, „Biuretbase“ $C_{10}H_{18}O_5N_4 = H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus reinem Glycinäthylester, mit dem dritten Teil absol. Äther vermischt, durch wochenlanges Stehenlassen unter Luftabschluß (CURTIUS, *B.* **37**, 1286; vgl. CURTIUS, *B.* **16**, 755; C., GOEBEL, *J. pr.* [2] **37**, 170). Das salzsaure Salz entsteht beim Erwärmen des Triglycylglycins mit heiß gesättigter alkoh. Salzsäure (E. FISCHER, *B.* **37**, 2504). — Schwach anisotrope Täfelchen (aus Wasser). Wird bei 100° nicht verändert (E. F., *B.* **39**, 2927). Sintert bei 218°, zersetzt sich gegen 270° unter starker Schwärzung, ohne zu schmelzen (C., *B.* **37**, 1290). Leicht löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol (C., *B.* **37**, 1291). Zieht an der Luft Kohlensäure an (C.). Die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch (C.). — Gibt in 10%iger wäßr. Lösung allgemeine Reaktionen der Eiweißkörper (C.). Wird durch Pankreasferment unter Bildung von Glycin hydrolysiert (E. FISCHER, ABDERHALDEN, *C.* **1905** I, 923; *H.* **46**, 72; vgl. SCHWARZSCHILD, *B. Ph. P.* **4**, 166; E. F., BERGELL, *B.* **36**, 2607). — $C_{10}H_{18}O_5N_4 + HCl$. Anisotrope Täfelchen (aus heißem Alkohol). Schmilzt unter Gasentwicklung bei 192—193° (C., *B.* **37**, 1293), 212°—214° (korr.) (E. F., *B.* **37**, 2505). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in indifferenten Lösungsmitteln, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol (C.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — $2\,C_{10}H_{18}O_5N_4 + 2\,HCl + PtCl_4 + 2\,H_2O$. Schwach anisotrope, orangegelbe Tafeln. F: 112° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol und indifferenten Solvenzien (C., *B.* **37**, 1294).

Triglycylglycin-amid $C_8H_{15}O_4N_5 = H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man erhitzt gepulverten Triglycylglycin-methylester mit methylalkoh. Ammoniak auf 80—100° (E. FISCHER, *B.* **40**, 3713). — Nädelchen (aus Wasser + Methylalkohol). Hat

keinen bestimmten Schmelzpunkt; beginnt bei 225° zu sintern und färbt sich dunkel. Leicht löslich in Wasser mit alkal. Reaktion; sehr wenig löslich in Methylalkohol, Alkohol, Äther. Gibt die Biuretreaktion. Wird aus ziemlich konz. wäßr. Lösung durch Phosphorwolframsäure in Gegenwart von H_2SO_4 gefällt. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

Chloracetyl-triglycylglycin $C_{10}H_{15}O_6N_4Cl = CH_2Cl\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Triglycylglycin und Chloracetylchlorid in alkal. Lösung (E. F., *B.* **37**, 2507). — Mikrokrystallinisches farbloses Pulver (aus siedendem Wasser). F: 256° (korr.) (Gasentwicklung). Schmeckt und reagiert sauer. Gibt mit Alkali und Kupfersalzen blauviolette Färbung. — Liefert beim 1-stdg. Erhitzen mit wäßr. Ammoniak (D: 0,91) auf 100° Tetraglycylglycin.

[α-Brom-isocapronyl]-triglycylglycin $C_{14}H_{23}O_6N_4Br = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus [dl-α-Brom-isocapronyl]-diglycylglycylchlorid und Glycin in n-Natronlauge, die bis zum Gefrieren abgekühlt ist (E. F., *B.* **39**, 458). — Plättchen (aus Wasser). Färbt sich bei 212° (korr.) braun, schmilzt bei 218° (korr.) unter Zers.

[α-Brom-isocapronyl]-triglycylglycin-äthylester $C_{16}H_{27}O_6N_4Br = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus [dl-α-Brom-isocapronyl]-diglycylglycylchlorid und Glycinäthylester in Chloroform (E. F., *B.* **39**, 457). — Nädelchen (aus 20 Tln. heißem Eisessig und dem 3-fachen Volumen heißen Wassers). Wird bei 235° (korr.) braun; schmilzt bei 241° (korr.) unter Gasentwicklung. Sehr wenig löslich in heißem Wasser, Alkohol und Essigester. Wird durch Alkali nur schwer verseift.

Carboxy-triglycylglycin, Triglycylglycin-carbonsäure $C_9H_{14}O_7N_4 = HO_2C\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des Carbäthoxy-triglycylglycin-äthylesters (s. u.) mit n-Natronlauge (etwas mehr als 2 Mol.) bei gewöhnlicher Temp. (E. F., *C.* **1903** I, 1303; *B.* **36**, 2104). — F: 235° (korr.) (Zers.). Sehr wenig löslich in Alkohol. Reagiert in wäßr. Lösung stark sauer und gibt mit Alkali und Kupfersalzen blauviolette Färbung.

Carbäthoxy-triglycylglycin-äthylester $C_{13}H_{22}O_7N_4 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Behandeln des aus Carbäthoxy-glycylglycin mit Thionylchlorid entstehenden Chlorids mit Glycylglycinäthylester in Chloroform (E. F., *C.* **1903** I, 1303; *B.* **36**, 2103). — Schief abgeschnittene Prismen (aus Wasser). F: 235—236°. Schwer löslich in Alkohol und Wasser.

Carbäthoxy-triglycylglycin-amid $C_{11}H_{19}O_6N_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Behandeln des Carbäthoxy-triglycylglycin-äthylesters mit verflüssigtem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (E. F., *C.* **1903** I, 1303; *B.* **36**, 2104). — F: 275° (korr.) (Zers.). Gibt mit Alkali und Kupfersalz rotviolette Färbung.

Tetraglycylglycin $C_{10}H_{17}O_6N_5 = H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch 1-stdg. Erhitzen von Chloracetyl-triglycylglycin mit Ammoniak (D: 0,91) auf 100° (E. Fischer, *B.* **37**, 2507). — Farbloses lockeres Pulver. Bräunt sich gegen 240° und zersetzt sich bei höherer Temp., ohne zu schmelzen (E. F.). In Wasser weniger leicht löslich als Triglycylglycin; fast unlöslich in Alkohol, Äther usw.; leicht löslich in Alkali und in Mineralsäuren (E. F.). — Gibt mit Alkali und Kupfersalzen starke Biuretfärbung (E. F.). Gibt bei der Hydrolyse mit Pankreasferment Glycin (E. F., Abderhalden, *C.* **1905** I, 923; *H.* **46**, 72).

[α-Brom-isocapronyl]-tetraglycylglycin $C_{16}H_{26}O_7N_5Br = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man führt Glycinanhydrid durch n-Natronlauge in Glycylglycin über, neutralisiert überschüssiges Alkali durch n-Salzsäure, kühlt bis zur Eisbildung und trägt unter Schütteln und Kühlen [dl-α-Brom-isocapronyl]-diglycylglycylchlorid und dann n-Natronlauge ein (E. Fischer, *B.* **39**, 459). — Krystallinisches Pulver (aus Wasser). Bräunt sich bei 230° (korr.), schmilzt bei 237° (korr.) unter Gasentwicklung. Löslich in 40—50 Tln. heißem Wasser und in heißem Eisessig; 1 g löst sich in ca. 2 l heißem Alkohol.

[α-Brom-isocapronyl]-tetraglycylglycylchlorid $C_{16}H_{25}O_6N_5ClBr = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Aus fein gepulvertem und gesiebtem [α-Brom-isocapronyl]-tetraglycylglycin, Acetylchlorid und 3 Mol.-Gew. PCl_5 (E. F., *B.* **39**, 2897).

Pentaglycylglycin $C_{12}H_{20}O_7N_6 = H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Pentaglycylglycin-methylester durch verd. wäßr. Natronlauge (E. Fischer, *B.* **39**, 471). — Weißes körniges Pulver (aus ammoniakalischer Lösung durch Wegkochen des NH_3). Bräunt sich gegen 256° (korr.), zersetzt sich bei höherer Temp., ohne zu schmelzen; unlöslich in Alkohol, sehr wenig löslich in heißem Wasser; sehr leicht löslich in verd. Alkalien; leicht löslich in verd. Mineralsäuren bei gelindem Erwärmen (E. F.). — Wird durch Einw. von Salzsäure (D: 1,19) bei 16° hydrolysiert unter Bildung von Glycin und Glycylglycin (E. F., Abderhalden, *B.* **40**, 3562). Die alkal. Lösung gibt starke Biuretreaktion (E. F.). — $C_{12}H_{20}O_7N_6 + HNO_3$. Nädelchen. F: 240° (korr.) (Gasentwicklung) (E. F., *B.* **39**, 473).

Pentaglycylglycin-methylester $C_{13}H_{22}O_7N_6 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen des Diglycylglycin-methylesters auf 100°, neben einem amorphen Kondensationsprodukt (E. FISCHER, *B.* **39**, 471). — Weiß. Zersetzt sich zwischen 200° und 300°. Löslich in heißem Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol. Löslich in warmen, verd. Mineralsäuren; ziemlich löslich in verd., wäßr. Alkalien. Geht beim Erhitzen auf 100° allmählich in eine amorphe, in Wasser unlösliche Verbindung über. Wird von wäßr. Alkalien verseift.

[α-Brom-isocapronyl]-pentaglycylglycin $C_{18}H_{29}O_8N_6Br = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus [dl-α-Brom-isocapronyl]-diglycylglycylchlorid und Diglycylglycin in n-Natronlauge (E. F., *B.* **39**, 461). — Farblose knollige Aggregate (aus Wasser). F: 250° (korr.) (Zers.). Schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

[α-Brom-isocapronyl]-pentaglycylglycylchlorid $C_{18}H_{28}O_7N_6ClBr = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Aus fein pulverisiertem, gesiebtem [α-Brom-isocapronyl]-pentaglycylglycin, Acetylchlorid und 4 Mol.-Gew. PCl_5 (E. F., *B.* **39**, 2898).

[d-α-Brom-isocapronyl]-hexaglycylglycin $C_{20}H_{32}O_9N_7Br = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_6 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Triglycylglycin in verd. Natronlauge und [d-α-Brom-isocapronyl]-diglycylglycylchlorid (E. FISCHER, *B.* **40**, 1758). — Färbt sich bei 246° (korr.) gelb bis braun und zersetzt sich bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in absol. Alkohol, Äther, Chloroform, kaltem Wasser, Essigester und Aceton. $[\alpha]_D^{20}$: +3,55° (in n-Natronlauge; 0,325 g in 4,0908 g Lösung); die Lösung dreht nach 18 Stdn. fast nicht mehr.

[dl-α-Brom-isocapronyl]-hexaglycylglycin $C_{20}H_{32}O_9N_7Br = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_6 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Triglycylglycin und [dl-α-Brom-isocapronyl]-diglycylglycylchlorid in verd. Natronlauge bei 0° (E. F., *B.* **39**, 2899). — Farbloses lockeres Pulver. Wird gegen 245° (korr.) gelb, dann bräunlich; schmilzt gegen 256—259° (korr.) unter Zers. und Schwarzfärbung. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol. Gibt starke Biuretfärbung.

[α-Brom-isocapronyl]-hexaglycylglycylchlorid $C_{20}H_{31}O_8N_7ClBr = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_6 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Aus [α-Brom-isocapronyl]-hexaglycylglycin durch Behandlung mit Acetylchlorid und PCl_5 (E. F., *B.* **39**, 2898). — Schwach gelb.

[d-α-Brom-isocapronyl]-oktaglycylglycin $C_{24}H_{38}O_{11}N_9Br = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_8 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Pentaglycylglycin und [d-α-Brom-isocapronyl]-diglycylglycylchlorid in verd. Natronlauge bei 0° (E. FISCHER, *B.* **40**, 1760). — Pulver. Färbt sich gegen 250° (korr.) braun und zersetzt sich gegen 300° (korr.) unter Aufschäumen. Sehr wenig löslich in Wasser.

[dl-α-Brom-isocapronyl]-oktaglycylglycin $C_{24}H_{38}O_{11}N_9Br = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_8 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Pentaglycylglycin und [dl-α-Bromisocapronyl]-diglycylglycylchlorid in verd. Natronlauge (E. F., *B.* **39**, 2902). — Lockeres farbloses Pulver. Färbt sich zwischen 244° und 245° (korr.) gelb, später braun und zersetzt sich unter Schwärzung gegen 288° (korr.). Sehr wenig löslich in heißem Alkohol und Wasser. — Natriumsalz. Schwer löslich.

[α-Brom-isocapronyl]-dekaglycylglycin $C_{28}H_{44}O_{13}N_{11}Br = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_{10} \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen von Pentaglycylglycin und [α-Brom-isocapronyl]-tetraglycylglycylchlorid (E. FISCHER, *B.* **39**, 2905). — Wird gegen 230° (korr.) gelb, bei höherer Temp. braun und gegen 293° (korr.) fast schwarz. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol. Die alkal. Lösung gibt stark die Biuretreaktion.

Triglycylglycin-hydrazid $C_8H_{16}O_4N_6 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus Triglycylglycin-äthylester (S. 377) und Hydrazinhydrat (CURTIUS, *B.* **37**, 1297). — Weißes Pulver. Bei 300° noch nicht geschmolzen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in anderen Solvenzien. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung schwer in der Kälte. — $C_8H_{16}O_4N_6 + 2HCl$. Hygroskopische Masse. Zersetzt sich bei 112°.

Carbäthoxy-glycyl-sarkosin-äthylester $C_{10}H_{18}O_5N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man führt Carbäthoxyglycin durch Thionylchlorid in Carbäthoxyglycylchlorid über und läßt auf dieses in äther. Lösung Sarkosinäthylester bei 0° einwirken (LEUCHS, LA FORGE, *B.* **41**, 2595). — Prismen (aus Äther). F: 54—55°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Wasser, Essigester und Benzol, leicht in heißem Äther, fast unlöslich in Petroläther. — Spaltet bei der Verseifung mit Baryt Kohlensäure ab.

g) Derivate, welche durch Kuppelung der Aminogruppe mit anorganischen Säuren hervorgehen.

Methionyl-bis-[glycin-äthylester] $C_9H_{18}O_8N_2S_2 = CH_2(SO_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Methionsäure-dichlorid $CH_2(SO_2Cl)_2$ (Bd. I, S. 579) und Glycinäthylester (SCHROETER, HERZBERG, *B.* **38**, 3392). — Krystalle. F: 113,5°.

Nitroso-methyl-aminoessigsäure, Nitrososarkosin $C_3H_6O_3N_2 = CH_3\cdot N(NO)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Salpetrige Säure wird durch eine heiße wäßr. Sarkosinlösung geleitet, diese dann mit Äther ausgeschüttelt (SCHULTZEN, *Z.* **1867**, 616); zur Reinigung stellt man das Calciumsalz dar (PAULMANN, *Ar.* **232**, 621; *C.* **1895** I, 327). — Dicke Flüssigkeit. Unbeständig. Beim Kochen des Calciumsalzes mit Kalilauge oder Salzsäure wird Sarkosin zurückgebildet (P.). — $Cu(C_3H_5O_3N_2)_2 + 2H_2O$. Dunkelblaue Prismen (P.). — $AgC_3H_5O_3N_2$. Seideglänzende Nadeln (P.). — $Ca(C_3H_5O_3N_2)_2 + H_2O$. Lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol (SCH.). — $Ni(C_3H_5O_3N_2)_2$. Hellgrüne Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (P.).

Nitroso-carbäthoxy-aminoessigsäure-äthylester, Nitroso-carbäthoxy-glycin-äthylester, Nitrosourethan-N-essigsäureäthylester $C_7H_{12}O_5N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot N(NO)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Sättigen einer äther. Lösung von Urethan-N-essigsäureäthylester (S. 361) mit salpetriger Säure (HANTZSCH, METCALF, *B.* **29**, 1682). — Gelbes Öl. Leicht löslich in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln. — Wird von verd. Alkali unter Gasentwicklung zersetzt. Mit konz. Salzsäure wird der Urethanessigester zurückgebildet.

Nitroso-carbaminyl-aminoessigsäure-äthylester, Nitroso-carbaminyl-glycin-äthylester, Nitrosohydantoinsäure-äthylester $C_5H_9O_4N_3 = H_2N\cdot CO\cdot N(NO)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Hydantoinsäureäthylester (S. 361) in 10%iger Salzsäure und wäßr. Natriumnitritlösung (HARRIES, WEISS, *A.* **327**, 367). — Viereckige Tafeln (aus Alkohol), Nadeln (aus Wasser). F: 66—67°. Löslich in 1 Tl. heißem Alkohol, in $^1/_2$ Tl. Wasser.

Nitroso-iminodiessigsäure, Nitroso-diglykolamidsäure $C_4H_6O_5N_2 = ON\cdot N(CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* In eine Lösung von Diglykolamidsäure (S. 365) in Salpetersäure (D: 1,32) wird Calciumnitrit eingetragen; man neutralisiert die verd. und gelinde erwärmte Flüssigkeit mit Kalk, verdampft im Wasserbade zur Trockne und entzieht dem Rückstande das Calciumnitrat durch Alkohol (HEINTZ, *A.* **138**, 303). — Gelbliche Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $Ag_2C_4H_4O_5N_2$. Prismen. In heißem Wasser schwer löslich. — $CaC_4H_4O_5N_2 + H_2O$ (bei 180°). Mikroskopische Nadeln. In heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem. — $BaC_4H_4O_5N_2$. Krystallisiert bei niedriger Temp. mit 2 Mol. Wasser in Prismen. Aus der heißen Lösung krystallisiert das Salz $BaC_4H_4O_5N_2 + {}^1/_2H_2O$ in Krusten. In Wasser schwer löslich.

Nitroso-iminodiessigsäure-dimethylester, Nitroso-diglykolamidsäure-dimethylester $C_6H_{10}O_5N_2 = ON\cdot N(CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Diglykolamidsäure-dimethylester und salpetriger Säure (CURTIUS, DARAPSKY, MÜLLER, *B.* **41**, 357). — Gelbes zähes Öl. Kp_{17}: 162°. — Gibt die LIEBERMANNsche Reaktion.

Nitroso-iminodiessigsäure-diäthylester, Nitroso-diglykolamidsäure-diäthylester $C_8H_{14}O_5N_2 = ON\cdot N(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Gelbgrüne Flüssigkeit. Kp_{15}: 164—165°; D_4^{20}: 1,1684; n^{20}: 1,4527 (STADNIKOW, Ж. **41**, 915; *C.* **1909** II, 1989).

Nitroso-iminodiessigsäure-dihydrazid, Nitroso-diglykolamidsäure-dihydrazid $C_4H_{10}O_3N_6 = ON\cdot N(CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2)_2$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Nitroso-diglykolamidsäure-dimethylester und Hydrazinhydrat (CURTIUS, DARAPSKY, MÜLLER, *B.* **41**, 357). — Stark doppeltbrechende Tafeln (aus warmem Wasser). F: 175° (Zers.). — Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entwickelt sich Stickstoffwasserstoffsäure.

Nitroso-iminodiessigsäure-diazid, Nitroso-diglykolamidsäure-diazid $C_4H_4O_3N_8 = ON\cdot N(CH_2\cdot CO\cdot N_3)_2$. *B.* Aus einer essigsauren Lösung von Nitroso-diglykolamidsäure-dihydrazid und Natriumnitrit nach Zusatz von etwas Salzsäure unter guter Kühlung (C., D., M., *B.* **41**, 358). — Gelbliches Öl von eigentümlichem Geruch. Löslich in Äther.

Nitraminessigsäure $C_2H_4O_4N_2 = O_2N\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ und **Isonitraminessigsäure** $C_2H_4O_4N_2 = HO\cdot N(NO)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ s. bei Isonitramin-carbonsäuren, Syst. No. 395.

Nitro-methyl-aminoessigsäure, Nitrosarkosin $C_3H_6O_4N_2 = CH_3\cdot N(NO_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Übergießen von 10 g salzsaurem Sarkosin mit einem Gemisch aus 2,5 g rauchender Schwefelsäure, 2,5 g rauchender Salpetersäure und 5 g konz. Schwefelsäure; man gießt in 1 l Wasser, neutralisiert mit $BaCO_3$, versetzt die filtrierte Lösung mit Schwefelsäure bis alles Barium ausgefällt ist und dampft ein (PAULMANN, *Ar.* **232**, 629; *C.* **1895** I, 327). — Krystallpulver. F: 164—168°. — $AgC_3H_5O_4N_2$. Gelber Niederschlag.

* * *

Bis-[carbäthoxy-amino]-essigsäure, Diurethanoessigsäure $C_8H_{14}O_6N_2 = (C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH)_2CH\cdot CO_2H$ bezw. ihren Äthylester und ihr Amid s. bei Derivaten der Glyoxylsäure, Bd. III, S. 598, 601, 604.

Diureidoessigsäure, Allantoinsäure $C_4H_8O_4N_4 = (H_2N\cdot CO\cdot NH)_2CH\cdot CO_2H$ bezw. ihren Äthylester s. Bd. III, S. 599, 602.

Bis-[dimethylamino]-essigsäure-methylester $C_7H_{16}O_2N_2 = [(CH_3)_2N]_2CH\cdot CO_2\cdot CH_3$ s. bei Glyoxylsäurederivaten des Methylamins, S. 80.

3. Aminoderivate der Propansäure $C_3H_6O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

α-Amino-propionsäuren und ihre Abkömmlinge.

2-Amino-propansäuren, α-Amino-äthan-α-carbonsäuren, α-Amino-propionsäuren, Alanine $C_3H_7O_2N = H_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende α-Amino-propionsäure, d-Alanin*** $C_3H_7O_2N = H_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

V. Im LIEBIGschen Fleischextrakt (MICKO, *H.* **56**, 192; vgl. ENGELAND, *Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel* **16**, 663; *C.* **1909** I, 566). Wurde im Harn eines an Phosphorvergiftung gestorbenen Menschen beobachtet (WOHLGEMUTH, *H.* **44**, 81).

B. Aus linksdrehender β-Chlor-α-amino-propionsäure (S. 385) durch Natriumamalgam in schwefelsaurer Lösung (E. FISCHER, RASKE, *B.* **40**, 3722). Aus d-α-Brom-propionsäure-äthylester (Bd. II, S. 253) durch Einw. von wäßr. oder verflüssigtem Ammoniak (E. F., *B.* **40**, 491, 502). Bei der Reduktion des Ammoniumsalzes der l-α-Triazopropionsäure (Bd. II, S. 263) in wäßr. Lösung mit Aluminiumamalgam (FORSTER, FIERZ, *Soc.* **93**, 1864). Durch Verseifen von Benzoyl-d-alanin (Syst. No. 920) mit Salzsäure (E. FISCHER, *B.* **32**, 2459). — d-Alanin entsteht in besonders reichlicher Menge (18—24%) durch Kochen von Seiden-Fibroin verschiedener Herkunft (Syst. No. 4837) mit verd. Schwefelsäure oder rauchender Salzsäure (WEYL, *B.* **21**, 1529; E. FISCHER, SKITA, *H.* **33**, 181, 183; ABDERHALDEN, RILLIET, *H.* **58**, 340; ABD., BEHREND, *H.* **59**, 237; ABD., BRAHM, *H.* **61**, 257; ABD., SINGTON, *H.* **61**, 260; ABD., BROSSA, *H.* **62**, 129; ABD., SPACK, *H.* **62**, 132). Entsteht ferner bei der Hydrolyse vieler pflanzlicher Proteine durch Salzsäure oder Schwefelsäure; so bei der Hydrolyse von Leukosin (Syst. No. 4811) (OSBORNE, CLAPP, *C.* **1907** I, 485; *Fr.* **47**, 81), Legumelin (Syst. No. 4811) (OSB., HEYL, *C.* **1908** II, 1937), Avenin (Syst. No. 4812) (ABD., HÄMÄLÄINEN, *H.* **52**, 516), Amandin (Syst. No. 4812) (OSB., CLAPP, *C.* **1908** I, 1188), Legumin bezw. Phaseolin (Syst. No. 4812) (ABD., BABKIN, *H.* **47**, 354; OSB., CLAPP, *C.* **1907** II, 615; **1908** I, 1188; *Fr.* **48**, 100, 692; OSB., HEYL, *C.* **1908** II, 1368), Conglutin (Syst. No. 4812) (WINTERSTEIN, PANTANELLI, *H.* **45**, 62; ABD., HERRICK, *H.* **45**, 480), Vicilin (Syst. No. 4812) (OSB., HEYL, *C.* **1908** II, 1937), Vignin (Syst. No. 4812) (OSB., HEYL, *C.* **1908** II, 1188), Excelsin (Syst. No. 4812) (OSB., CLAPP, *C.* **1907** II, 1799; *Fr.* **48**, 618), von verschiedenen anderen Globulinen (Syst. No. 4812) (ABD., *H.* **37**, 499; ABD., ROSTOSKI, *H.* **44**, 268; ABD., REINBOLD, *H.* **44**, 285; ABD., TERUUCHI, *H.* **45**, 473; OSB., CLAPP, *C.* **1908** I, 50), Glutenin (Syst. No. 4812a) (OSB., CLAPP, *C.* **1907** I, 485; *Fr.* **47**, 81; ABD., MALENGREAU, *H.* **48**, 514), Zein (Syst. No. 4813) (LANGSTEIN, *H.* **37**, 509; OSB., CLAPP, *C.* **1908** I, 1189), Roggen-Prolamin (Syst. No. 4813) (OSB., CLAPP, *C.* **1908** I, 1189; vgl. Biochemisches Handlexikon, bearb. von ABDERHALDEN, IV. Bd. [Berlin 1911], S. 41), Gliadin (Syst. No. 4813) (ABD., SAMUELY, *H.* **44**, 277; OSB., CLAPP, *C.* **1907** I, 485; *Fr.* **47**, 81), Hordein (Syst. No. 4813) (OSBORNE, CLAPP, *C.* **1907** II, 1799; *Fr.* **47**, 596; KLEINSCHMIDT, *H.* **54**, 112). d-Alanin entsteht auch bei der sauren Hydrolyse vieler tierischer Proteine; so z. B. von Ovalbumin (Syst. No. 4825) (ADENSAMER, HOERNES, *M.* **26**, 1219; ABD., PREGL, *H.* **46**, 25; LEVENE, BEATTY, *Bio. Z.* **4**, 306), Serumalbumin (Syst. No. 4826) (ABD., *H.* **37**, 495), Lactalbumin (Syst. No. 4827) (ABD., PŘIBRAM, *H.* **51**, 410), Blutfibrin (Syst. No. 4828) (ABD., VOITINOVICI, *H.* **52**, 372), aus diesem auch durch Einw. von Papayotin (EMMERLING, *B.* **35**, 698); durch saure Hydrolyse von Serumglobulin (Syst. No. 4828) (ABD., *H.* **44**, 42), Syntonin (Syst. No. 4828) (ABD., SASAKI, *H.* **51**, 406), BENCE-JONESschem Eiweißstoff (Syst. No. 4828) (ABD., ROSTOSKI, *H.* **46**, 131), Pepton (nach WITTE; Syst. No. 4831) (LEVENE, VAN SLYKE, *Bio. Z.* **13**, 444), Thymus-Histon (Syst. No. 4832) (ABD., RONA, *H.* **41**, 279), Scombrin (Syst. No. 4833) (KOSSEL, DAKIN, *H.* **44**, 345), Sturin (Syst. No. 4833) (KOSSEL, DAKIN, *H.* **44**, 343), Gelatine (Syst. No. 4836) (E. FISCHER, LEVENE, ADERS, *H.* **35**, 72, 79; SKRAUP, *M.* **26**, 248, 683, 1352; SK., v. BICHLER, *M.* **30**, 469, 478; LEVENE, BEATTY, *H.* **49**, 248, 253; HUGOUNENQ, MOREL, *C. r.* **149**, 42), Keratin (Syst. No. 4837) (E. FISCHER, DÖRPINGHAUS, *H.* **36**, 462; ABD., WELLS, *H.* **46**, 32; ABD., LE COUNT, *H.* **46**, 40; ABD., VOITINOVICI, *H.* **52**, 362), besonders Schafwolle (ABD., VOI., *H.* **52**, 353); durch saure Hydolyse des Ovokeratins (Syst. No. 4837) von Hühnern (ABD., EBSTEIN, *H.* **48**, 531), von Scyllium stellare (PREGL, *H.* **56**, 3), vielleicht auch von Testudo graeca (ABD., STRAUSS, *H.* **48**, 535); durch saure Hydrolyse

von Koilin (Syst. No. 4837) (HOFMANN, PREGL, *H.* **52**, 458), Elastin (Syst. No. 4837) (ABD., SCHITTENHELM, *H.* **41**, 294), Ichthylepidin (Syst. No. 4837) (ABD., VOITINOVICI, *H.* **52**, 369), Spinnenseide von Nephila madagascariensis (E. FISCHER, *H.* **53**, 131), Byssus (Syst. No. 4837) von Pinna nobilis (ABD., *H.* **55**, 237), Seidenleim (Sericin, Syst. No. 4837) (E. FISCHER, SKITA, *H.* **35**, 224; ABD., WORMS, *H.* **62**, 143), vielleicht auch von Spongin (Syst. No. 4837) (ABD., STRAUSS, *H.* **48**, 50). Entsteht ferner bei der sauren Hydrolyse von Oxyhämoglobin (Syst. No. 4840) (E. FISCHER, ABDERHALDEN, *H.* **36**, 270; ABD., *H.* **37**, 485; ABD., BAUMANN, *H.* **51**, 399) und von Casein (Syst. No. 4845) (SKRAUP, *M.* **25**, 636; **26**, 683, 1343; ABD., *H.* **44**, 23; ABD., SCHITTENHELM, *H.* **47**, 460).

Über die Isolierung von d-Alanin aus Proteinen vgl.: OPPENHEIMERS Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere, I. Bd. [Jena 1909], S. 357 ff.; ABDERHALDEN, Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, II. Bd. [Berlin und Wien 1910], S. 472 ff.

Darst. von d-Alanin aus Rohseide: E. FISCHER, *B.* **39**, 462; Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, 9. Aufl. [Braunschweig 1920], S. 97.

d-Alanin bildet große, flächenreiche, rhombische (sphenoidisch-hemiedrische) Krystalle (v. WOLFF, *B.* **39**, 463) (aus Wasser) (E. FISCHER, *B.* **39**, 463). Schmilzt bei 297° unter Zers. (E. F., SKITA, *H.* **33**, 185; **35**, 225). — Das Drehungsvermögen der wäßr. Lösung ist sehr gering (E. F., *B.* **40**, 3721 Anm.).

d-Alanin geht bei der Einw. von salpetriger Säure in d-Milchsäure (Bd. III, S. 261) über (E. FISCHER, SKITA, *H.* **33**, 190). Beim Behandeln mit Nitrosylbromid in schwefelsaurer Lösung entsteht l-α-Brom-propionsäure (Bd. II, S. 253) (E. FISCHER, WARBURG, *A.* **340**, 171). d-Alanin wird durch überschüssiges Barytwasser bei 180° völlig racemisiert (E. F., DÖRPINGHAUS, *H.* **36**, 468). — d-Alanin schmeckt süß und hat schwach faden Nachgeschmack (E. F., *B.* **39**, 463). Es wird im tierischen Organismus leichter abgebaut als l-Alanin (REISS, *B. Ph. P.* **8**, 337; ABDERHALDEN, SCHITTENHELM, *H.* **51**, 329; vgl. LONDON, RIWOSCH-SANDBERG, *H.* **60**, 279, 283); über das Schicksal im Organismus vgl. ferner ABD., GIGON, LONDON, *H.* **53**, 118.

Analytische Reaktionen des d-Alanins s. beim dl-Alanin, S. 389.

$Cu(C_3H_6O_2N)_2$. Dunkelblaue Blätter (ADENSAMER, HOERNES, *M.* **26**, 1220; SKRAUP, *M.* **26**, 1347; SK., HECKEL, *M.* **26**, 1356).

$C_3H_7O_2N + HCl$. Prismen. F: 204°; sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol und konz. Salzsäure (ADENSAMER, HOERNES, *M.* **26**, 1220). $[\alpha]_D^{20}$: +10,4° (in Wasser; 0,3662 g Salz zu 3,6173 g gelöst) (E. FISCHER, *B.* **39**, 464; E. F., RASKE, *B.* **40**, 3723). — $3\,C_3H_7O_2N + H_3PO_4 + 12\,WO_3 + 4$ bis $5\,H_2O$. Nadeln. Beständig gegen Wasser und Alkohol; wird wasserfrei bei 105° (BARBER, *M.* **27**, 392).

Linksdrehender α-Amino-propionsäure-äthylester, [d-Alanin]-äthylester $C_5H_{11}O_2N = H_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus d-Alanin durch Veresterung mit Alkohol und HCl (E. FISCHER, *B.* **34**, 443; **40**, 500). — Flüssig. Dreht ganz schwach nach links (E. F., *B.* **40**, 500 Anm.). — Durch mehrtägiges Erhitzen auf 100° entsteht (teilweise racemisiertes) linksdrehendes Alaninanhydrid $CH_3\cdot HC{<}{NH\cdot CO \atop CO\cdot NH}{>}CH\cdot CH_3$ (Syst. No. 3587) (E. F., *B.* **39**, 468). Der Ester gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in schwach salzsaurer Lösung d-α-Amino-propionaldehyd (S. 312) (bezw. dessen Halbacetal), der in Form des Diäthylacetals isoliert wurde (E. F., KAMETAKA, *A.* **365**, 7). Er gibt mit Brom und Stickstoffoxyd in Bromwasserstoffsäure zu etwa 55% d-α-Brom-propionsäure-äthylester (E. F., *B.* **40**, 500). Die Reaktion mit Aminocarbonsäurechloriden führt zu Dipeptiden; so entsteht durch Einw. von salzsaurem d-Alanylchlorid auf [d-Alanin]-äthylester in Chloroform bei 0° salzsaurer [d-Alanyl]-d-alanin-äthylester (E. F., *B.* **39**, 465).

Chlorid der rechtsdrehenden α-Amino-propionsäure, d-Alanylchlorid $C_3H_6ONCl = H_2N\cdot CH(CH_3)\cdot COCl$. — $C_3H_6ONCl + HCl$. *B.* d-Alanin wird mit Acetylchlorid übergossen, auf 0° abgekühlt und mit Phosphorpentachlorid geschüttelt, wobei eine partielle Racemisierung erfolgt (E. FISCHER, *B.* **38**, 2917). Krystalle. Reagiert mit Estern von Aminocarbonsäuren unter Bildung von Dipeptiden; so entsteht beim Eintragen in eine Chloroformlösung von Glycinester bei 0° salzsaurer [d-Alanyl]-glycin-äthylester.

Rechtsdrehendes α-Amino-propionsäure-amid, [d-Alanin]-amid $C_3H_8ON_2 = H_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus [d-Alanin]-äthylester mit verflüssigtem Ammoniak (KÖNIGS, MYLO, *B.* **41**, 4432). — Prismen (aus Chloroform). Schmilzt bei 72° (korr.) nach vorherigem

Sintern. Hygroskopisch. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Methylalkohol. In wäßr. Lösung rechtsdrehend. — Zieht aus der Luft CO_2 an.

[d-Alanyl]-glycin $C_5H_{10}O_3N_2 = H_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man trägt salzsaures d-Alanylchlorid in eine Chloroformlösung von durch Bariumoxyd getrocknetem Glycinester bei 0° ein, zersetzt den salzsauren Ester mit der berechneten Menge Natriummethylat und verseift den freien Ester mit Natronlauge (E. FISCHER, *B.* **38**, 2921). Aus [d-α-Brom-propionyl]-glycin und 25%igem wäßr. Ammoniak bei 25° (E. F., *B.* **41**, 852). Durch mehrtägige Einw. von 70%iger Schwefelsäure auf Seidenfibroin bei 18° (ABDERHALDEN, *H.* **63**, 401). — Nadeln, Spieße oder federartige Krystalle (aus Wasser + Alkohol). Fast geschmacklos. Schmilzt bei 235° (korr.) unter Bräunung und Zers.; $[\alpha]_D^{20}$: +50,2° (0,3855 g in 3,4972 g Wasser) (E. F., *B.* **38**, 2922); $[\alpha]_D^{18}$: +50,3° (in Wasser; 0,7022 g Substanz zu 7,0176 g gelöst) (E. F., *B.* **41**, 852). — Abbau durch den Preßsaft von Aspergillus niger: ABD., BRAHM, *H.* **57**, 347; durch Hefepreßsaft: ABD., KOELKER, *H.* **55**, 418; ABD., BR., *H.* **57**, 343; durch Darmsaft: ABD., BR.

[d-Alanyl]-glycyl-glycin $C_7H_{13}O_4N_3 = H_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus [d-$\alpha$-Brom-propionyl]-glycyl-glycin und 25%igem wäßr. Ammoniak bei 25° (E. FISCHER, *B.* **41**, 861). — Nädelchen mit 1 Mol. Krystallwasser (aus heißem Wasser + Alkohol). Wird beim Trocknen im Vakuumexsiccator oder beim Erwärmen auf 100° wasserfrei (E. F.). Färbt sich bei raschem Erhitzen gegen 206° gelb und schmilzt gegen 220° (korr.) unter Zers. (E. F.). Sehr leicht löslich in Wasser; fast unlöslich in absol. Alkohol; $[\alpha]_D^{20}$: +31,3° (in wäßr. Lösung; 0,3588 g wasserfreier Substanz in 3,8494 g Lösung) (E. F.). — Abbau durch Hefepreßsaft, sowie durch Pankreassaft + Darmsaft vgl. ABDERHALDEN, KOELKER, *H.* **55**, 419, 423. — Gibt mit Kupfersulfat und Kali eine schwach blauviolette Färbung (E. F.).

[d-Alanyl]-diglycylglycin $C_9H_{16}O_5N_4 = H_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus [d-$\alpha$-Brom-propionyl]-diglycylglycin und 25%igem wäßr. Ammoniak bei 37° (ABDERHALDEN, HIRSZOWSKI, *B.* **41**, 2851). — Nadeln (aus Wasser + Alkohol). Färbt sich gegen 229,3° (korr.) gelb, gegen 237,3° (korr.) braun, zersetzt sich gegen 253,7° (korr.) (ABD., H.). Ziemlich löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol, Aceton, Essigester. $[\alpha]_D^{20}$: +26,99° (in Wasser; 0,2654 g Substanz in 8,3308 g Lösung) (ABD., H.); $[\alpha]_D^{20}$: +22,4° (0,4085 g in 4,9922 g Wasser) (ABD., KOELKER, *H.* **55**, 417). — Bei der fermentativen Spaltung durch Hefepreßsaft wird Alanin frei (ABD., K.). — Die alkal. Lösung färbt sich mit verd. Kupfersulfat rosarot (ABD., H.). Gibt mit Phosphorwolframsäure einen amorphen Niederschlag, der im Überschusse des Fällungsmittels löslich ist (ABD., H.).

[d-Alanin]-nitril $C_3H_6N_2 = H_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CN$. Von den beiden auf S. 387 aufgeführten aktiven Nitrilen ist eines [d-Alanin]-nitril.

Dimethyl-[d-alanin]-hydroxymethylat, Ammoniumbase des aktiven α-Dimethylamino-propionsäure-methylbetains $C_6H_{15}O_3N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Wird in Form von Salzen gebildet, wenn man 5 g d-α-Brom-propionsäure mit 18 g einer 33%igen Lösung von Trimethylamin in absol. Alkohol unter Eiskühlung vermischt und 4 Tage bei 20° stehen läßt (E. FISCHER, *B.* **40**, 5002). Entsteht ferner beim Schütteln von d-Alanin in Natronlauge mit Methyljodid in Gegenwart von Methylalkohol (E. F., *B.* **40**, 5004; vgl. ENGELAND, *B.* **42**, 2967). Behandelt man die Lösung des Sulfates mit Baryt und dampft das Filtrat ein, so erhält man das Anhydrid (s. u.). — $C_6H_{14}O_2N\cdot Cl + AuCl_3$. Existiert in zwei (dimorphen oder isomeren) Formen. Die Form vom Schmelzpunkt 259° (Zers.) krystallisiert aus warmer, stark verd. Salzsäure in goldgelben Säulen oder Plättchen. Sie geht beim Krystallisieren aus heißem Wasser in die zweite, bei 226° (korr.) schmelzende Form über, die in hellgelben Nädelchen krystallisiert und beim Krystallisieren aus verd. Salzsäure die bei 259° schmelzende Form zurückliefert (E. F.).

Anhydrid, linksdrehendes α-Dimethylamino-propionsäure-methylbetain $C_6H_{13}O_2N = (CH_3)_3N\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot O$ (N und O ringförmig verbunden). *B.* s. o. — Farblose Blättchen (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich gegen 242° (korr.), ohne zu schmelzen. $[\alpha]_D^{20}$: −19,7° (in Wasser; 0,3520 g Substanz in 3,6096 g Lösung).

Chloracetyl-d-alanin $C_5H_8O_3NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus d-Alanin, gelöst in 1 Mol.-Gew. n-Natronlauge, beim Schütteln mit 1,2 Mol.-Gew. Chloracetylchlorid und n-Natronlauge unter Kühlung (E. FISCHER, SCHULZE, *B.* **40**, 945). — Kleine Blättchen (aus Wasser), rhombenähnliche Platten (aus Aceton oder Essigester). F: 93,5° bis 94,5° (korr.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und heißem Aceton, fast unlöslich in Äther und Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: −45° (in 8,6668%iger wäßr. Lösung).

Chloracetyl-[d-alanin]-äthylester $C_7H_{12}O_3NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus [d-Alanin]-äthylester und Chloracetylchlorid in Äther unter Kühlung (E. FISCHER, SCHULZE, *B.* **40**, 950). — Nadeln (aus warmem Petroläther). F: 41—42° (korr.). Ähnelt sehr dem entsprechenden dl-Ester (S. 395).

Chloracetyl-[d-alanyl]-glycin $C_7H_{11}O_4N_2Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus [d-Alanyl]-glycin, Chloracetylchlorid und 2 n-Natronlauge (E. FISCHER, *B.* **41**, 853). — Prismen (aus heißem Wasser); Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 178° (korr.) unter Zers. Sehr wenig löslich in Aceton und Essigester, unlöslich in Äther und Ligroin; löslich in ca. 4 Vol.-Tln. heißem Alkohol. $[\alpha]_D^{18}$: —53,4° (in Wasser; 0,3300 g Substanz zu 6,6267 g gelöst).

Chloracetyl-[d-alanyl]-glycyl-glycin-äthylester $C_{11}H_{18}O_5N_3Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man führt das Chloracetyl-[d-alanyl]-glycin mit PCl_5 in Gegenwart von Acetylchlorid in das entsprechende Chlorid über und setzt dieses in Chloroform mit Glycinäthylester um (E. F., *B.* **41**, 859). — Nadeln. F: 165—167° (korr.). Leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in heißem Aceton, Essigester, Chloroform, fast unlöslich in Äther und Ligroin. — Löst sich in Natronlauge allmählich unter Verseifung.

[d-α-Brom-propionyl]-d-alanin $C_6H_{10}O_3NBr = CH_3 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Chlorid der d-α-Brom-propionsäure, d-Alanin und n-Natronlauge (E. FISCHER, SCHULZE, *B.* **40**, 951). — Oktaederähnliche Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). Schmilzt bei 175° (korr.) unter Gasentwicklung und Bräunung. Leicht löslich in Methylalkohol, etwas schwerer in Alkohol und Essigester, noch schwerer in Wasser, schwer in Äther, Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$ in 2,4214%iger wäßr. Lösung: —16,4°; $[\alpha]_D^{20}$ in 10,481%iger methylalkoholischer Lösung: +0,6°.

[dl-α-Brom-propionyl]-d-alanin $C_6H_{10}O_3NBr = CH_3 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. Ist entweder Gemisch oder halbracemische Verbindung von [d-α-Brom-propionyl]-d-alanin und [l-α-Brom-propionyl-]-d-alanin. — *B.* Aus d-Alanin in 57 ccm n-Natronlauge durch 24 g α-Brom-propionylbromid und 180 ccm n-Natronlauge unter Kühlung (E. FISCHER, SCHULZE, *B.* **40**, 952). Beim Umkrystallisieren eines Gemisches von gleichen Teilen [d-α-Brom-propionyl]-d-alanin und [l-α-Brom-propionyl]-d-alanin (E. F., S.). — Rhombische oder monokline, zweiachsige (v. WOLFF, *B.* **40**, 953) Krystalle von tetragonalem Habitus (aus Wasser oder Alkohol). Sintert gegen 170° (korr.), schmilzt unscharf gegen 173—174° unter Zers. Leicht löslich in Methylalkohol, schwerer in Alkohol und Essigester, ziemlich schwer in kaltem Wasser und Äther, fast unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D^{18}$ in 10,7%iger methylalkoh. Lösung: —26,4°; $[\alpha]_D^{20}$ in 2,378%iger wäßr. Lösung: —42,4°. — Zersetzt sich bei längerem Kochen der wäßr. Lösung unter Abspaltung von HBr. Gibt mit NH_3 [d-Alanyl]-d-alanin und wahrscheinlich [l-Alanyl]-d-alanin.

[d-α-Brom-isocapronyl]-d-alanin $C_9H_{16}O_3NBr = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2,5 g d-Alanin in 28 ccm n-Natronlauge durch Zugabe von 5 g Chlorid der d-α-Brom-isocapronsäure und 35 ccm n-Natronlauge (E. FISCHER, *B.* **39**, 2915). — Nadeln (aus 27 Tln. siedendem Wasser). F: 101—103° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, Chloroform und Äther, löslich in Benzol, sehr wenig löslich in Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$ in absol.-alkoh. Lösung: +23,3° (0,2968 g Substanz gelöst zu 3,2031 g). — Gibt mit wäßr. Ammoniak [l-Leucyl]-d-alanin und dessen Anhydrid.

Glycyl-d-alanin $C_5H_{10}O_3N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 5 g Chloracetyl-d-alanin mit 25 ccm wäßr. Ammoniak von 25% bei 3-tägigem Stehen (E. FISCHER, SCHULZE, *B.* **40**, 946; E. F., *B.* **41**, 2867 Anm. 1). Bei der Hydrolyse von Seidenfibroin (Syst. No. 4837) mit 70%iger Schwefelsäure oder mit Salzsäure (D: 1,19) bei gewöhnlicher Temp. (E. F., ABDERHALDEN, *B.* **39**, 754; **40**, 3544). — Lange, zu Büscheln vereinigte Nadeln oder dünne Platten (aus Wasser + Alkohol). Bräunt sich gegen 218° (korr.), schmilzt bei 233° unter Zers.; sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in den gebräuchlichen indifferenten organischen Lösungsmitteln; reagiert auf Lackmus schwach sauer (E. F., SCH.). $[\alpha]_D^{20}$ in 8,6776%iger wäßr. Lösung: —50° (E. F., SCH.). — Über den Verlauf der Hydrolyse durch 10%ige Salzsäure vgl. E. F., SCH. Die erwärmte wäßr. Lösung löst gefälltes Kupferoxyd (E. F., SCH.).

[d-α-Brom-isocapronyl]-glycyl-d-alanin $C_{11}H_{19}O_4N_2Br = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Man gießt eine äther. Lösung des aus [d-α-Brom-isocapronyl]-glycin, Acetylchlorid und PCl_5 erhaltenen Chlorids in eine solche von [d-Alanin]-äthylester ein und verseift den erhaltenen Ester mit n-Natronlauge (E. FISCHER, STEINGROEVER, *A.* **365**, 171). — Krystalle (aus Wasser). Sintert bei 112,5° (korr.), schmilzt bei 118° (korr.). Zerfließt leicht an feuchter Luft. $[\alpha]_D^{20}$: +20,4° (in absol. Alkohol; 0,2281 g Substanz, gelöst zu 2,2402 g). — Gibt mit NH_3 [l-Leucyl]-glycyl-d-alanin.

Glycyl-[d-alanin]-methylester $C_6H_{12}O_3N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Einleiten von HCl in die methylalkoholische Lösung des Glycyl-d-alanins (E. FISCHER, *B.* **41**, 2867). — Der freie Ester geht sehr leicht in Glycyl-[d-alanin]-anhydrid $CH_3 \cdot HC<{NH \cdot CO \atop CO \cdot NH}>CH_2$ (Syst. No. 3587) über. — $C_6H_{12}O_3N_2 + HCl$. Prismen. Schmilzt bei etwa 160—162° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Glycyl-[d-alanin]-äthylester $C_7H_{14}O_3N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Glycyl-d-alanin und Alkohol durch Chlorwasserstoff (E. FISCHER, SCHULZE, *B.* **40**, 948). — Hydrochlorid. Nädelchen (aus heißem Alkohol).

Glycyl-[d-alanyl]-glycin $C_7H_{13}O_4N_3 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Chloracetyl-[d-alanyl]-glycin und 25%igem wäßr. Ammoniak bei 25° (E. FISCHER, *B.* **41**, 853). — Nädelchen (aus Wasser oder verd. Alkohol). Wird bei raschem Erhitzen gegen 220° dunkel, schmilzt gegen 245° (korr.) unter Zers. (E. F.). Sehr leicht löslich in verd. Säuren und Alkalien, unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{20}$: —64,3° (in Wasser; 0,3308 g Substanz zu 7,6753 g gelöst) (E. F.). — Zum Abbau durch Pankreassaft + Darmsaft vgl. ABDERHALDEN, KOELKER, *H.* **54**, 376. — Gibt mit Alkali und Kupfersulfat eine blauviolette Färbung (E. F.).

[d-Alanyl]-d-alanin $C_6H_{12}O_3N_2 = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Man setzt salzsaures d-Alanylchlorid mit [d-Alanin]-äthylester in Chloroform um, behandelt das salzsaure Salz des Alanylalaninesters mit Natriummethylat und verseift den erhaltenen Ester mit eiskalter Natronlauge (E. F., *B.* **39**, 465). Neben inaktivem Alanylalanin aus [d-Alanin]-anhydrid (Syst. No. 3587) und n-Natronlauge (E. F.). — Prismen. Schmilzt bei raschem Erhitzen gegen 298° (korr.) (E. F.). $[\alpha]_D^{20}$: —21,6° (7,1448 g wäßr. Lösung enthalten 0,3523 g Substanz) (E. F.). — Verliert bei höherer Temperatur Wasser (E. F.). Liefert beim Kochen mit Salzsäure langsam d-Alanin (E. F.). Wird durch Pankreassaft zu d-Alanin hydrolysiert (E. F., ABDERHALDEN, *H.* **51**, 265; ABD., KOELKER, *H.* **51**, 301, 309), ebenso durch den Darmsaft des Hundes (ABD., KOE., *H.* **51**, 302) und durch Hefepreßsaft (ABD., K., *H.* **51**, 302; **54**, 367; ABD., MICHAELIS, *H.* **52**, 326).

Linksdrehende β-Chlor-α-amino-propionsäure (sterisch zu d-Alanin gehörig) $C_3H_6O_2NCl = H_2N \cdot CH(CH_2Cl) \cdot CO_2H$. *B.* Der Methylester entsteht aus [l-Serin]-methylester, Acetylchlorid und PCl_5; man verseift sein salzsaures Salz durch Erhitzen mit 20%iger Salzsäure auf 100° (E. FISCHER, RASKE, *B.* **40**, 3719, 3720). — Krystalle (aus Wasser oder aus Wasser + Alkohol). Beginnt gegen 160°, sich bräunlich zu färben, sintert bei ungefähr 170° und zersetzt sich bei höherer Temp. vollständig, ohne zu schmelzen (E. F., R., *B.* **40**, 3721). Leicht löslich in warmem Wasser, sehr leicht in Alkalien; $[\alpha]_D^{20}$: —15,46° (in Wasser; 0,208 g Substanz in 2,904 g Lösung) (E. F., R., *B.* **40**, 3721). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in schwefelsaurer Lösung d-Alanin (E. F., R., *B.* **40**, 3722). Gibt mit Bariumsulfid und Wasser im geschlossenen Rohr bei 100° ein öliges Reaktionsprodukt, das in ammoniakalischer Lösung bei der Oxydation mit Luft l-Cystin liefert (E. F., R., *B.* **41**, 896). — $C_3H_6O_2NCl + HCl$. Krystalle. Beginnt gegen 190°, zu sintern und sich zu färben, zersetzt sich bei höherer Temp. vollständig; sehr leicht löslich in Wasser und Methylalkohol, etwas weniger in Alkohol; $[\alpha]_D^{20}$: +0,7° (in Wasser; 0,2244 g Substanz in 3,1783 g Lösung) (E. F., R., *B.* **40**, 3720).

Methylester $C_4H_8O_2NCl = H_2N \cdot CH(CH_2Cl) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* s. bei der Säure. — $C_4H_8O_2NCl + HCl$. Nadeln (aus salzsäurehaltigem Methylalkohol + Äther oder aus Alkohol). Färbt sich gegen 150°, schmilzt gegen 157° (Zers.); sehr leicht löslich in Wasser, leicht in siedendem Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform (E. F., R., *B.* **40**, 3719).

b) ***Linksdrehende α-Amino-propionsäure, l-Alanin*** $C_3H_7O_2N = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus l-α-Brom-propionsäure oder ihrem Ester und wäßr. oder verflüssigtem Ammoniak (E. FISCHER, *B.* **40**, 491; E. F., WARBURG, *A.* **340**, 170). Durch 5-stdg. Erhitzen der zugehörigen Benzoylverbindung, die sich durch Spaltung von racemischem Benzoylalanin mittels Brucins erhalten läßt, mit 20%iger Salzsäure auf 100° (E. F., *B.* **32**, 2456). Durch partielle Vergärung von dl-Alanin mittels Hefe nach reichlichem Zusatz von Zucker (F. EHRLICH, *Bio. Z.* **1**, 23; *C.* **1906** II, 501). Weitere Beispiele von Bildungen des l-Alanins durch biochemische Spaltung des dl-Alanins findet man S. 389. — Stäbchen oder dünne Prismen (aus Wasser + Alkohol); zersetzt sich, rasch erhitzt, gegen 297° unter lebhafter Gasentwicklung; sehr leicht löslich in heißem Wasser; dreht in wäßr. Lösung sehr schwach nach links; löst beim Kochen gefälltes Kupferoxyd mit blauer Farbe (E. F., *B.* **32**, 2457). — Schmeckt

süß wie d-Alanin (E. F., *B.* **39**, 463). Ist eine gute Stickstoffnahrung für manche Pilze (ABDERHALDEN, PRINGSHEIM, *H.* **59**, 251). Wird von Cholerabazillen verzehrt (ULPIANI, CONDELLI, *G.* **30** I, 377). Abbau im Organismus des Hundes: ABD., SCHITTENHELM, *H.* **51**, 329. — $C_3H_7O_2N + HCl$. Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol + Äther). Sehr leicht löslich in Wasser (E. F., *B.* **32**, 2456). $[\alpha]_D^{20}$: $-9,68^0$ (in $9,3\,^0/_0$iger wäßr. Lösung) (E. F., *B.* **32**, 2457); $[\alpha]_D^{20}$: $-10,3^0$ (in Wasser; 0,5010 g zu 7,1412 g gelöst) (E. F., *B.* **39**, 464); $[\alpha]_D^{20}$: $-9,82^0$ (in Wasser; p = 8,97) (F. E.).

[l-Alanyl]-glycin $C_5H_{10}O_3N_2 = H_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus [l-α-Brom-propionyl]-glycin und $25\,^0/_0$igem Ammoniak (E. FISCHER, WARBURG, *A.* **340**, 166). — Tetraederähnliche Krystalle (aus Wasser + Alkohol). Schmilzt gegen 256^0 (korr.) unter Zers. Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in den übrigen organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{20}$: $-48,6^0$ (in Wasser; 3,9804 g Lösung enthalten 0,3813 g). — Bei der Zerlegung mit Salzsäure entsteht l-Alanin. — Die wäßr. Lösung ist fast geschmacklos.

[l-Alanyl]-glycyl-glycin $C_7H_{13}O_4N_3 = H_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus [l-α-Brom-propionyl]-glycyl-glycin und $25\,^0/_0$iges wäßr. Ammoniak bei 25^0 (E. FISCHER, *B.* **39**, 2922). — Krystallisiert aus Wasser + Alkohol in monoklin-hemimorphen (v. WOLFF, *B.* **39**, 2923) Nadeln mit 1 Mol. H_2O; wird bei 100^0 wasserfrei (E. F., *B.* **39**, 2922). Färbt sich gegen 206^0 gelb und schmilzt gegen 220^0 (korr.) unter Schäumen und Schwärzung (E. F., *B.* **41**, 861). Sehr wenig löslich in Alkohol; $[\alpha]_D^{20}$ in wäßr. Lösung: $-29,0^0$ (0,9855 g Substanz gelöst zu 9,4971 g Lösung) (E. F., *B.* **39**, 2923). — Phosphorwolframat. Blättchen. Leicht löslich in warmem Wasser (E. F., *B.* **39**, 2923).

Methylester $C_8H_{15}O_4N_3 = H_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Veresterung von l-Alanyl-glycyl-glycin (E. F., *B.* **39**, 2923). — Farblose Blättchen (aus Essigester + Äther). Schmilzt zwischen $90-95^0$, die Schmelze trübt sich bald wieder. Leicht löslich in Wasser mit alkal. Reaktion und in Alkohol, löslich in kaltem Essigester, schwer löslich in Äther, fast unlöslich in Petroläther. — Geht bei 100^0 in den Methylester des [l-Alanyl]-diglycyl-[l-alanyl]-glycyl-glycins (s. u.) und ein amorphes Produkt über. — $C_8H_{15}O_4N_3 + HCl$. Nädelchen (aus Methylalkohol + Äther). F: ca. 178^0 (korr.) (Gasentwicklung). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Methylalkohol, Alkohol und Äther.

[l-Alanyl]-d-alanin $C_6H_{12}O_3N_2 = H_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Man setzt d-Alanin mit dem Chlorid der l-α-Brom-propionsäure und NaOH um und läßt auf das erhaltene (nicht ganz reine) [l-α-Brom-propionyl]-d-alanin wäßr. $25\,^0/_0$iges Ammoniak bei 25^0 einwirken; man dampft das in absol. Alkohol leicht lösliche Reaktionsprodukt wiederholt damit ein, wodurch es seine Leichtlöslichkeit einbüßt; die so erhaltenen Krystalle reinigt man durch Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol (E. FISCHER, RASKE, *C.* **1906** II, 59; *B.* **39**, 3989). — Blättchen (aus Wasser + Alkohol). Schmilzt bei $269-270^0$ (korr.) unter Zers. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol, fast unlöslich in Äther und Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: $-68,5^0$ (in Wasser; 3,8089 g Lösung enthalten 0,3299 g Substanz). — Liefert bei der Behandlung mit Alkohol und Chlorwasserstoff einen Ester, aus dem bei der Einw. von alkoh. Ammoniak die (intramolekular inaktive) trans-Form des 3.6-Dioxo-2.5-dimethyl-piperazins (Syst. No. 3587) entsteht. — Kupfersalz. Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol.

[l-Alanin]-nitril $C_3H_6N_2 = H_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CN$. Von den beiden auf S. 387 aufgeführten aktiven Nitrilen ist eines [l-Alanin]-nitril.

[d-α-Brom-propionyl]-l-alanin $C_6H_{10}O_3NBr = CH_3\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Chlorid der d-α-Brom-propionsäure, l-Alanin und wäßr. Natronlauge (E. FISCHER, RASKE, *B.* **39**, 3992). — Oktaederartige Krystalle (aus heißem Wasser). Schmilzt gegen 170^0 unter Aufschäumen und Bräunung. Leicht löslich in Methylalkohol, löslich in Alkohol und Aceton, in Essigester, Chloroform und Äther, fast unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: $+68,21^0$ (in Wasser; 15,0315 g der Lösung enthalten 0,3793 g).

[l-Alanyl]-diglycyl-[l-alanyl]-glycyl-glycin $C_{14}H_{24}O_7N_6 = H_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot [NH\cdot CH_2\cdot CO]_2\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Der Methylester entsteht durch Erhitzen des [l-Alanyl]-glycyl-glycin-methylesters auf 100^0; man verseift ihn durch Schütteln mit n-Natronlauge (E. FISCHER, *B.* **39**, 2924). — Körniges Pulver (aus Wasser + Alkohol). Zersetzt sich gegen 207^0 unter Aufschäumen. Leicht löslich in Wasser, äußerst schwer in Alkohol. $[\alpha]_D^{21}$: $+12,9^0$ (0,3212 g Substanz in 4,3913 g wäßr. Lösung).

Methylester $C_{15}H_{26}O_7N_6 = H_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot [NH\cdot CH_2\cdot CO]_2\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen des [l-Alanyl]-glycyl-glycin-methylesters auf 100^0 (E. FISCHER, *B.* **39**, 2924). — Rosafarbenes Pulver. Sintert gegen 175^0, schmilzt bei 185^0 unter Zers. Leicht löslich in Wasser mit alkal. Reaktion, sehr wenig in Alkohol, unlöslich in Äther. Gibt starke Biuretfärbung.

[d-Alanyl]-l-alanin $C_6H_{12}O_3N_2 = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus [d-α-Brom-propionyl]-l-alanin und 25%igem wäßr. Ammoniak bei 25° (E. FISCHER, RASKE, *B.* **39**, 3995). — Zeigt Krystallform und Eigenschaften des [l-Alanyl]-d-alanins (S. 386). Schmilzt bei 275—276° (korr.) unter Zers. $[\alpha]_D^{20}$: +68,71° (in Wasser; 4,6469 g Lösung enthalten 0,3620 g Substanz); $[\alpha]_D^{20}$: +65,96° in salzsaurer Lösung (0,5562 g in 6,5 ccm Salzsäure [D: 1,1] zu 7,8017 g gelöst). — Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,1) auf 100° salzsaures dl-Alanin. Liefert bei der Behandlung mit Alkohol und Chlorwasserstoff einen Ester, aus dem bei der Einw. von alkoh. Ammoniak die (intramolekular inaktive) trans-Form des 3.6-Dioxo-2.5-dimethyl-piperazins (Syst. No. 3587) entsteht.

c) ***Optisch aktive Alanin-Derivate, deren sterische Zugehörigkeit nicht festgestellt ist.***

In schwefelsaurer Lösung rechtsdrehendes Alaninnitril $C_3H_6N_2 = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CN$. *B.* Durch fraktioniertes Umkrystallisieren des d-Tartrats des dl-Alaninnitrils läßt sich dieses in die d-Tartrate des rechtsdrehenden und des linksdrehenden Alaninnitrils zerlegen (DELÉPINE, *Bl.* [3] **29**, 1195). — Sulfat. Ein teilweise racemisiertes Produkt zeigte $[\alpha]_D$: +10°. — Salz der d-Weinsäure $C_3H_6N_2 + C_4H_6O_6 + H_2O$. 100 ccm Alkohol lösen bei 16° 1,91 g. $[\alpha]_D$: +23°.

In schwefelsaurer Lösung linksdrehendes Alaninnitril $C_3H_6N_2 = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CN$. *B.* siehe bei der vorstehenden Verbindung. — Sulfat. $[\alpha]_D$: —11,4° (D.). — Salz der d-Weinsäure $C_3H_6N_2 + C_4H_6O_6 + H_2O$. 100 ccm Alkohol lösen bei 16° 0,66 g. $[\alpha]_D$: +13°.

d) ***Inaktive α-Amino-propionsäure, dl-Alanin*** $C_3H_7O_2N = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

B. Durch mehrstündiges Erhitzen von α-Chlor-propionsäure-äthylester mit konz. wäßr. Ammoniak auf 100° (KOLBE, *A.* **113**, 221). Beim Erwärmen von α-Brom-propionsäure mit alkoh. Ammoniak (KEKULÉ, *A.* **130**, 18). — N-Acetyl-alanin entsteht durch Einw. von Brenztraubensäure auf ihr Ammoniumsalz; es wird durch Salzsäure in Alanin übergeführt (DE JONG, *R.* **19**, 282; vgl. ERLENMEYER jun., *A.* **337**, 209). Alanin bildet sichd urch Reduktion der α-Oximino-propionsäure (Bd. III, S. 615) mit Zinn und Salzsäure (GUTKNECHT, *B.* **13**, 1118). — Durch Kochen von α-Amino-propionitril mit 2 Mol.-Gew. Barytwasser (DELÉPINE, *Bl.* [3] **29**, 1192). Aus wäßr. Aldehydammoniak, Blausäure und Salzsäure beim Abdampfen (STRECKER, *A.* **75**, 29; vgl. LJUBAWIN, Ж. **13**, 504; *B.* **14**, 2686). — Durch Reduktion von dl-Serin $HO \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ (Syst. No. 376) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und rotem Phosphor bei 120—125° (E. FISCHER, LEUCHS, *C.* **1902 I**, 762). Aus Cystein (Syst. No. 376) durch Erhitzen des Hydrochlorids auf 140—150° (neben anderen Produkten) (MÖRNER, *H.* **42**, 360). — Bei 6-stdg. Erhitzen von Hydropyruvinureid $OC\langle\begin{matrix} NH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) \cdot NH \\ NH \cdot CO \quad OC \text{——} NH \end{matrix}\rangle CO$ (Syst. No. 4171) mit wäßr. Barytlösung auf 165° (GABRIEL, *A.* **348**, 70). Beim Erhitzen von C-Methyl-hydantoin (Syst. No. 3587) mit krystallisiertem Baryt auf 130—145° (HEINTZ, *A.* **169**, 126).

Darst. In eine Druckflasche bringt man eine Lösung von 18 g Salmiak in wenig Wasser, darauf eine äther. Lösung von 13,2 g Acetaldehyd und tröpfelt allmählich unter Kühlung eine wäßr. Lösung von 20 g Kaliumcyanid hinzu. Dann schüttelt man 3—4 Stdn. bei Zimmertemperatur. Die wäßr. Schicht wird ½ Stde. mit demselben Vol. rauchender Salzsäure gekocht und dann auf dem Wasserbad eingedunstet; der Rückstand enthält salzsaures Alanin. Aus der durch $CaCl_2$ getrockneten äther. Schicht kann durch HCl salzsaures α-Amino-propionitril ausgefällt werden (ZELINSKY, STADNIKOW, *B.* **41**, 2061; Ж. **40**, 792). — Man vermischt die wäßr. Lösung von 2 Tln. Aldehydammoniak und 1 Tl. Blausäure mit überschüssiger Salzsäure und verdampft im Wasserbade. Der sich ausscheidende Salmiak wird abfiltriert, und dem durch Eindunsten auf dem Wasserbad von HCl möglichst befreiten Rückstande wird durch wenig Wasser das salzsaure Alanin entzogen; man kocht dann die Lösung mit $Pb(OH)_2$, filtriert in der Siedehitze und entfernt das gelöste Blei durch H_2S (STRECKER, *A.* **75**, 29).

Nadeln oder Säulen (aus Wasser). Rhombisch bipyramidal (SCHMELCHER, *Z. Kr.* **20**, 127; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 214). Sublimiert oberhalb 200° (STR.). F: 295° (korr.) (E. F., L.). — Löslich in 4,6 Tln. Wasser bei 17°, in 500 Tln. kaltem 80%igem Alkohol, unlöslich in Äther (STR.). Löslichkeit in Alkohol verschiedener Stärke: HOLLEMAN, ANTUSCH, *R.* **13**, 297. — Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 389,2 Cal., bei kon-

stantem Vol.: 389,0 Cal. (BERTHELOT, ANDRÉ, *Bl.* [3] **4**, 226), 387,7 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **44**, 380), 390,3 Cal. (E. FISCHER, WREDE, *C.* **1904** I, 1548). — Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 333. Elektrische Leitfähigkeit: LEY, *B.* **42**, 372, 373. — Alanin reagiert gegen Phenolphthalein (SCHIFF, *A.* **319**, 61) sowie gegen Methylorange (VELEY, *Soc.* **91**, 155) ganz schwach sauer. Messungen über die amphotere Natur: WINKELBLECH, *Ph. Ch.* **36**, 560, 579, 585; VELEY, *Soc.* **91**, 158.

Zur Spaltung in die optisch aktiven Komponenten führt man das dl-Alanin mit Benzoylchlorid in N-Benzoyl-dl-alanin über, kombiniert dieses mit Brucin und zerlegt das Brucinsalz durch fraktionierte Krystallisation in die aktiven Salze, die man mit 20%iger Salzsäure bei 100° verseift (E. FISCHER, *B.* **32**, 2454). Aktivierung von inaktivem Alanin durch biochemische Vorgänge s. S. 389.

Bei der Belichtung einer wäßr. Lösung von Alanin in Gegenwart von Uranylsulfat entsteht Acetaldehyd (NEUBERG, *Bio. Z.* **13**, 317). Alanin zerfällt bei der trocknen Destillation teilweise in Äthylamin und CO_2 (LIMPRICHT, *A.* **101**, 297). Beim Erhitzen von Alanin im Chlorwasserstoffstrom auf 180—200° entstehen Alaninanhydrid $CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}NH\cdot CO\\CO\cdot NH\end{smallmatrix}>CH\cdot CH_3$ (Syst. No. 3587) und Wasser (PREU, *A.* **134**, 372; RICHARDSON, ADAMS, *Am.* **20**, 132), daneben Äthylamin und CO_2 (PREU). Alanin zerfällt beim Erhitzen mit konz. Phosphorsäure auf 220° in Acetaldehyd, CO_2 und NH_3; daneben entstehen Äthylamin und CO_2 (DRECHSEL, *B.* **25**, 3502). Bei der Elektrolyse von Alanin in wäßr. Lösung entstehen Acetaldehyd, NH_3 und vielleicht Diaminobutan (NEUBERG, *Bio. Z.* **17**, 289). — Alanin wird in wäßr. Lösung von Ozon kaum angegriffen (HARRIES, LANGHELD, *H.* **51**, 374). Gibt beim Erwärmen mit 30%igem Wasserstoffsuperoxyd Acetaldehyd, CO_2 und NH_3 (BREINL, BAUDISCH, *H.* **52**, 168); bei der Oxydation mit H_2O_2 in Gegenwart von $FeSO_4$ entsteht außerdem Essigsäure (DAKIN, *C.* **1906** I, 822). Durch Bleidioxyd wird Alanin beim Erwärmen in wäßr. Lösung unter Bildung von Acetaldehyd, CO_2 und NH_3 gespalten (STRECKER, *A.* **75**, 41). Gibt bei der Einw. von berechneten Mengen wäßr. Natriumhypochloritlösung in der Kälte eine Lösung von α-[N-chlor-amino]-propionsaurem Natrium, die beim Erwärmen Acetaldehyd liefert (LANGHELD, *B.* **42**, 392, 2368; D. R. P. 226226; *C.* **1910** II, 1104). — Alanin liefert in Acetylchlorid mit Phosphorpentachlorid salzsaures Alanylchlorid (E. FISCHER, *B.* **38**, 618). — Wird in wäßr. Lösung durch nitrose Gase in Milchsäure übergeführt (STR.). — Gibt beim Eindampfen mit Kalilauge Blausäure, Essigsäure, Ammoniak und Wasserstoff (STR.). Ist relativ beständig gegen konz. Schwefelsäure, die bei etwa 180° CO zu entwickeln beginnt (BISTRZYCKI, V. SIEMIRADZKI, *B.* **39**, 56; vgl. STR., *A.* **75**, 41).

Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Alanin mit 3 Mol.-Gew. Methyljodid und Methylalkohol unter Zusatz von Kalilauge bis zur bleibenden alkal. Reaktion entsteht Dimethylalanin-hydroxymethylat (S. 392) (WEISS, *Ar.* **228**, 187). Die Einw. von überschüssigem Äthyljodid in Gegenwart alkoh. Kalilauge bei 100° führt nur zur Bildung von Diäthyl-alanin (DUVILLIER, *Bl.* [3] **3**, 505). — Alanin verbindet sich mit Formaldehyd zu Methylen-alanin (S. 394) (SCHIFF, *A.* **319**, 63). — Beim Behandeln von Alanin mit Chloracetylchlorid und Natronlauge entsteht Chloracetyl-alanin (E. FISCHER, *B.* **37**, 2490). Durch Einw. von Oxalester und etwas Alkohol auf Alanin bildet sich Oxalyl-bis-alaninäthylester $[C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO-]_2$ (SCHIFF, *B.* **18**, 490). Läßt man auf wäßr. Alaninlösung abwechselnd CO_2 und Kalkmilch einwirken, so entsteht alanin-N-carbonsaures Calcium (SIEGFRIED, *H.* **44**, 90; S., NEUMANN, *H.* **54**, 431). Beim Vermischen äquimolekularer Mengen von Alanin und Kaliumcyanat in wäßr. Lösung entsteht α-ureido-propionsaures Kalium (S. 396) (ANDREASCH, *M.* **23**, 805; vgl. URECH, *A.* **165**, 99); dieselbe Säure entsteht beim Kochen von Alanin mit Harnstoff und Barytwasser (LIPPICH, *B.* **41**, 2960). Einw. von Chlorcyan auf Alanin: I. TRAUBE, *B.* **15**, 2111. Beim Stehen konz. Lösungen von Alanin und Cyanamid mit wenig Ammoniak entsteht α-Guanidino-propionsäure (S. 396) (BAUMANN, *A.* **167**, 83). Durch Behandeln von Alanin, gelöst in Kalilauge, mit alkoh. Methylsenföl und Kochen des entstandenen α-[methylthioureido]-propionsauren Kaliums $CH_3\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2K$ mit Salzsäure entsteht Dimethyl-thio-hydantoin $SC<\begin{smallmatrix}N(CH_3)\cdot CO\\NH\text{——}CH\cdot CH_3\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 3587) (MARCKWALD, NEUMARK, STELZNER, *B.* **24**, 3285). Das Natriumsalz des Alanins gibt, in wäßr. Lösung mit 1 Mol.-Gew. Phenylisocyanat geschüttelt, α-[phenylureido]-propionsaures Natrium (Syst. No. 1628) (PAAL, *B.* **27**, 976); erhitzt man trocknes Alanin mit Phenylisocyanat im Druckrohr auf 100°, so entstehen Methyl-phenyl-hydantoin (Syst. No. 3587) und Carbanilid (KÜHN, *B.* **17**, 2883). Alanin, gelöst in 1 Mol.-Gew. Kalilauge, liefert mit 1 Mol.-Gew. alkoh. Phenylsenföl α-[phenylthioureido]-propionsaures Kalium (Syst. No. 1637) (MA., NEU., ST.); beim Zusammenschmelzen von Alanin mit Phenylsenföl entsteht Methylphenyl-thiohydantoin (Syst. No. 3587) (ASCHAN, *B.* **16**, 1544; **17**, 421).

dl-Alanin ist für Aspergillus- und Penicillium-Arten ein guter Nährstoff (EMMERLING, *B.* **35**, 2289; ABDERHALDEN, TERUUCHI, *H.* **47**, 395; vgl. dagegen E. FISCHER, *B.* **32**, 2459).

dl-Alanin wird durch Penicillium glaucum (ULPIANI, CONDELLI, *G.* **30** I, 377; MC KENZIE, HARDEN, *Soc.* **83**, 428), sowie durch Aspergillus niger (E. FISCHER, *B.* **32**, 2459; MC K., H.) in der Weise angegriffen, daß das d-Alanin assimiliert wird und das l-Alanin zurückbleibt; Cholerabazillen zerstören hingegen das l-Alanin (U., C.). Bei der Zers. durch Bacillus putrificus entsteht Propionsäure (BRASCH, *Bio. Z.* **22**, 408). — Giftigkeit: GAGLIO, *Annali di chimica e di farmacologia* [4] **7**, 65; *J.* **1888**, 2447. dl-Alanin schmeckt stark süß (STR., *A.* **75**, 31). Nach Eingabe von dl-Alanin an Hunde oder Menschen ist im Harn l-Alanin nachweisbar (PLAUT, REESE, *B. Ph. P.* **7**, 428; SCHITTENHELM, KATZENSTEIN, *C.* **1906** I, 1279; ABDERHALDEN, SCHI., *H.* **51**, 329). dl-Alanin liefert im Tierkörper Glykogen und Milchsäure (NEUBERG, LANGSTEIN, *C.* **1903** II, 1453; vgl. KRAUS, *Berl. klin. Wchschr.* **41**, 8). Sonstige Angaben über das Schicksal des dl-Alanins im Tierkörper unter verschiedenen Bedingungen: SALKOWSKI, *H.* **4**, 125; STOLTE, *B. Ph. P.* **5**, 21; EMBDEN, SALOMON, *B. Ph. P.* **5**, 507; HIRSCH, *C.* **1905** I, 1174; ABD., TER., *H.* **47**, 160, 171; ALMAGIA, EM., *B. Ph. P.* **7**, 298; PLAUT, REESE, *B. Ph. P.* **7**, 427; BÖNNIGER, MOHR, *Ztschr. f. exper. Path. u. Ther.* **3**, 685; BORCHARDT, LANGE, *B. Ph. P.* **9**, 124; BAER, BLUM, *B. Ph. P.* **10**, 90; OPPENHEIMER, *B. Ph. P.* **10**, 275; BRUGSCH, HIRSCH, *C.* **1907** I, 55; **1908** I, 874; FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **11**, 154.

Alanin ist nur aus konz. Lösung durch Phosphorwolframsäure fällbar (LEVENE, BEATTY, *H.* **47**, 150). — Folgende Reaktionen können zur Identifizierung bezw. Abscheidung des Alanins dienen: Eine wäßr. Lösung von Alanin gibt beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Dicarbonat Benzoyl-alanin $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ (Syst. No. 920) (E. FISCHER, *B.* **32**, 2454). Nach BAUM (*B.* **37**, 2957) eignet sich zur Abscheidung des Alanins noch besser das durch Einw. von Brenzschleimsäurechlorid entstehende Furoyl-alanin (Syst. No. 2574). Durch Schütteln von Alanin mit β-Naphthalin-sulfochlorid und Natronlauge und nachfolgendes Ansäuern erhält man [β-Naphthalin-sulfonyl]-alanin $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ (Syst. No. 1526) (E. F., BERGELL, *B.* **35**, 3780, 3781; **37**, 3107; vgl. EMBDEN, REESE, *B. Ph. P.* **7**, 424; PLAUT, REESE, *B. Ph. P.* **7**, 428). SIEGFRIED (*H.* **43**, 70) empfiehlt an Stelle von β-Naphthalin-sulfochlorid das Nitrotoluolsulfochlorid $(O_2N)^4C_6H_3(CH_3)^1(SO_2Cl)^2$. Beim Schütteln einer alkal. Alaninlösung mit α-Naphthyl-isocyanat entsteht α-[α-Naphthyl-ureido]-propionsäure $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ (Syst. No. 1718) (NEUBERG, MANASSE, *B.* **38**, 2363; N., ROSENBERG, *Bio. Z.* **5**, 456). — Nachweis von Alanin und Glycin nebeneinander: HERZOG, *C.* **1907** I, 762; *A.* **351**, 264. Alanin und Glycin lassen sich dadurch trennen, daß man das Gemisch in eisgekühltem Barytwasser löst, bis zur Entfärbung von Phenolphthalein CO_2 einleitet und wieder mit Baryt alkalisch macht, worauf sich das Bariumsalz der Glycin-N-carbonsäure abscheidet, während Alanin-N-carbonsäure in Lösung bleibt (SIEGFRIED, *B.* **39**, 400). Zur Trennung von Alanin und Glycin in wäßr. Lösung kann ferner Pikrinsäure dienen, die das Glycin als schwer lösliches Pikrat ausfällt (LEVENE, *C.* **1906** I, 1779).

$Cu(C_3H_6O_2N)_2 + H_2O$. Zur Konstitution vgl. BRUNI, FORNARA, *R. A. L.* [5] **13** II, 27; *G.* **34** II, 519. Tiefblaue Nadeln oder Prismen (STRECKER, *A.* **75**, 36; GUTKNECHT, *B.* **13**, 1118). Ziemlich leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol; wird bei 130° wasserfrei (HEINTZ, *A.* **169**, 127). — $Cu(C_3H_6O_2N)_2 + 3H_2O$. Tiefblaue Krystalle (ZELINSKY, STADNIKOW, *B.* **41**, 2062; Ж. **40**, 793). — $AgC_3H_6O_2N$. Gelbliche Nädelchen. Leicht löslich in Wasser (STR.). — $2Pb(C_3H_6O_2N)_2 + Pb(OH)_2 + 5H_2O$. Farblose glasglänzende Nadeln. Wird wasserfrei bei 100° (STR.). — $Ni(C_3H_6O_2N)_2 + 4H_2O$ (ORLOW, *C.* **1897** II, 193; BRUNI, FORNARA). Blaue Krystalle. Leicht löslich in heißem Wasser; verliert das Krystallwasser bei 108—110°; 100 Tle. wäßr. Lösung von gewöhnlicher Temp. enthalten 0,76 Tle. wasserfreies Salz (ORL.).

$2C_3H_7O_2N + HCl$. Nadeln (aus Wasser + Alkohol) (STRECKER, *A.* **75**, 34). — $C_3H_7O_2N + HCl$. Zerfließlich. Sehr leicht löslich in Alkohol (STR.). — Platindoppelsalz. Gelbe Nadeln (aus Äther-Alkohol). Löslich in Wasser und Alkohol (STR.). — $C_3H_7O_2N + HNO_3$. Zerfließliche Säulen. Monoklin prismatisch (LOSCHMIDT, *J.* **1865**, 365; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 214). Sehr leicht löslich in Wasser, etwas weniger in Alkohol (STR.; KOLBE, *A.* **113**, 222).

Inakt. α-Amino-propionsäure-methylester, dl-Alanin-methylester $C_4H_9O_2N = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Entsteht als salzsaures Salz durch Behandlung des dl-Alanins mit Methylalkohol und HCl (CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] **44**, 560). — *Darst.* des freien Esters aus dem salzsauren Salz: FRANCHIMONT, FRIEDMANN, *R.* **25**, 77. — Farblose Flüssigkeit. Kp_{15}: 38—41°; $D_4^{13,5}$: 1,0309 (F., F.). — In Wasser mit alkal. Reaktion löslich; zersetzt sich nach einigen Tagen oder bei 24-stdg. Erhitzen unter Bildung von Alaninanhydrid (Syst. No. 3587) (F., F.). — Liefert mit NH_3 in Methylalkohol dl-Alaninamid (F., F.). Gibt mit Natriumnitrit und Schwefelsäure unter Kühlung α-Diazo-propionsäure-methylester (Syst. No. 3642) (C., L.; C., MÜLLER, *B.* **37**, 1270). — $C_4H_9O_2N + HCl$. Zerfließliche Prismen. F: 157° (C., L.), 158° (F., F.). Leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol (C., L.).

Inakt. α-Amino-propionsäure-äthylester, dl-Alanin-äthylester $C_5H_{11}O_2N = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Behandlung von dl-Alanin in Alkohol mit HCl (CURTIUS, GOEBEL, *J. pr.* [2] **37**, 159; C., KOCH, *J. pr.* [2] **38**, 487; E. FISCHER, KAUTZSCH, *B.* **38**, 2376 Anm. 3). Bei der Reduktion des α-Nitroso-propionsäure-äthylesters (Bd. II, S. 262) mit Natriumamalgam und Wasser (J. SCHMIDT, WIDMANN, *B.* **42**, 1894). Bei der Reduktion von α-Triazo-propionsäure-äthylester (Bd. II, S. 263) mit Aluminiumamalgam in feuchtäther. Lösung (FORSTER, FIERZ, *Soc.* **93**, 1864). — *Darst.* Man leitet HCl in die siedende Suspension von 10 g dl-Alanin in 30 ccm absol. Alkohol bis zur Lösung und engt unter stark vermindertem Druck ein (HARRIES, WEISS, *A.* **327**, 381) bei höchstens 35° Badtemperatur (E. F., *B.* **34**, 442); den sirupösen Rückstand behandelt man unter Kühlung (ähnlich wie salzsauren Glycinester, s. S. 341) mit 33%iger Natronlauge und festem Kaliumcarbonat und äthert dann aus (E. F.). — Öl. Kp_{11}: 48°; $D^{12,5}$: 0,9846 (E. F.). — Scheidet bei mehrwöchigem Stehen Krystalle von Alaninanhydrid (Syst. No. 3587) ab (E. F.). Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in schwach salzsaurer Lösung α-Amino-propionaldehyd (NEUBERG, KANSKY, *B.* **41**, 962; *Bio. Z.* **20**, 456). Gibt mit Natriumnitrit und Schwefelsäure unter Kühlung α-Diazo-propionsäure-äthylester (Syst. No. 3642) (C., MÜLLER, *B.* **37**, 1269). Liefert bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid Dimethyl-[α-amino-äthyl]-carbinol (S. 294—295) (KRASSUSKI, *C. r.* **146**, 237; Ж. **40**, 164). Das salzsaure Salz gibt in wäßr. Lösung mit äther. Acetaldehyd und wäßr. Cyankaliumlösung ein Nitril, das beim Verseifen Iminodipropionsäure liefert (STADNIKOW, *B.* **40**, 1018; Ж. **39**, 446). — $C_5H_{11}O_2N + HCl$. Sehr hygroskopische, büschelförmige Krystalle. F: 64—68° (C., KOCH, *J. pr.* [2] **38**, 487). — Salz der d-Weinsäure. Löslich in etwa 10 Tln. siedendem absol. Alkohol und in 206 Tln. Alkohol bei 25° (KRAUSE, *M.* **29**, 1130). — Pikrat s. Syst. No. 523.

Inakt. α-Amino-propionsäure-chlorid, dl-Alanylchlorid $C_3H_6ONCl = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot COCl$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht aus dl-Alanin in Acetylchlorid durch PCl_5 bei gewöhnlicher Temp. (E. FISCHER, *B.* **38**, 618). — $C_3H_6ONCl + HCl$. Kryställchen. Beginnt oberhalb 110° zu sintern.

Inakt. α-Amino-propionsäure-amid, dl-Alanin-amid $C_3H_8ON_2 = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 15 g dl-Alanin-methylester und 80 ccm bei 0° mit NH_3 gesättigtem Methylalkohol (FRANCHIMONT, FRIEDMANN, *R.* **25**, 77). Aus dl-Alanin-äthylester und verflüssigtem Ammoniak (KÖNIGS, MYLO, *B.* **41**, 4432). — Hygroskopische Krystalle (aus Methylalkohol + Äther). F: 62°; leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther und Benzol (F., F.). — Zersetzt sich bei 175° unter Bildung von Alaninanhydrid (F., F.). — $C_3H_8ON_2 + HCl$. F: 170°; sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol (F., F.). — $C_3H_8ON_2 + HBr$. Krystallinische Masse (SCHIFF, *A.* **319**, 302). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — $2C_3H_8ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rote Krystalle (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 208—209°. Leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol (F., F.).

dl-Alanyl-glycin $C_5H_{10}O_3N_2 = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt [α-Brom-propionyl]-glycin mit der fünffachen Menge 25%igem wäßr. Ammoniak 20 Minuten auf 100° im geschlossenen Rohr (E. FISCHER, AXHAUSEN, *A.* **340**, 130). — Kugelige Aggregate von Nadeln. F: 235° (korr.) (Zers.); leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Äther; reagiert schwach sauer; löst Kupferoxyd mit tiefblauer Farbe (E. F., A.). — Bindung von CO_2 in Gegenwart von Kalkmilch: SIEGFRIED, LIEBERMANN, *H.* **54**, 442. Abbau durch den Preßsaft von Psalliota campestris: ABDERHALDEN, RILLIET, *H.* **55**, 395. Hydrolyse durch Pankreassaft: E. F., ABD., *H.* **46**, 60. Abbau durch Plasma und Serum des Pferdeblutes: ABD., OPPLER, *H.* **53**, 295. Abbau durch Rinderblutplasma: ABD., MC LESTER, *H.* **55**, 371. Abbau durch rote Blutkörperchen des Pferdes und des Rindes: ABD., DEETJEN *H.* **51**, 334; ABD., MANWARING, *H.* **55**, 377. Abbau durch den Preßsaft von Schweineaugenlinsen: ABD., LUSSANA, *H.* **55**, 391, von Kälberhirn: ABD., LU., *H.* **55**, 393.

dl-Alanyl-glycyl-glycin $C_7H_{13}O_4N_3 = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von [α-Brom-propionyl]-glycyl-glycin mit 25%igem Ammoniak auf 100° (E. FISCHER, *B.* **36**, 2987). — Nadeln (aus Wasser durch Alkohol). F: 214° (korr.) (Zers.); leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (E. F.). — Hydrolyse durch Pankreassaft: E. F., ABDERHALDEN, *H.* **46**, 65; durch Rinderleberpreßsaft: ABD., RONA, *H.* **49**, 31; durch Blutkörperchen: ABD., DEETJEN, *H.* **51**, 334; durch das Plasma und das Serum des Pferdeblutes: ABD., OPPLER, *H.* **53**, 295.

dl-Alanyl-diglycylglycin $C_9H_{16}O_5N_4 = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-[α-Brom-propionyl]-diglycylglycin und 25%igem wäßr. Ammoniak bei 25° (E. FISCHER, *B.* **41**, 864). — Feinkrystallinisches Pulver (aus Wasser + Alkohol). Zersetzt sich gegen 242° (korr.). Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol, Aceton und Essigester. — Gibt mit Phosphorwolframsäure eine Fällung, die sich im Überschuß des Fällungsmittels löst. Gibt starke Biuretfärbung.

dl-Alanin-glycylamid $C_5H_{11}O_2N_3 = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von 25%igem wäßr. Ammoniak unter guter Kühlung auf N-Chloracetyl-α-chlor-propionamid (Bd. II, S. 249) (BERGELL, FEIGL, *H.* **54**, 284). — $C_5H_{11}O_2N_3 + HCl$. Nädelchen. Sintert bei 230°, schmilzt bei 236°. Leicht löslich in Wasser. Wird von Alkalien schon in der Kälte unter Abgabe von Ammoniak zersetzt.

Inakt. α-Amino-propionsäure-nitril, dl-Alanin-nitril, inakt. [α-Cyan-äthyl]-amin $C_3H_6N_2 = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CN$. *Darst.* Man suspendiert Aldehydammoniak oder Tris-äthylidenimin in absol. Alkohol, kühlt die Flüssigkeit auf 8° bis 10° ab, versetzt sie mit einem geringen Überschuß von wasserfreier Blausäure und säuert mit alkoh. Schwefelsäure (1 Tl. $H_2SO_4 \cdot H_2O$ und 2 Tle. Alkohol) in Gegenwart von Lackmus an, filtriert das sich abscheidende Ammonsulfat ab und säuert das Filtrat weiter an, bis es gegen Methylorange sauer reagiert, worauf das Sulfat des α-Amino-propionitrils ausfällt (DELÉPINE, *Bl.* [3] **29**, 1183; vgl. ERLENMEYER, PASSAVANT, *A.* **200**, 121). Darst. aus Acetaldehyd, Salmiak und Kaliumcyanid nach ZELINSKY, STADNIKOW (*B.* **41**, 2061; Ж. **40**, 792) s. bei dl-Alanin (S. 387). — Sehr unbeständige Flüssigkeit. Destilliert selbst im Vakuum nicht völlig unzersetzt (D.). Neutralisationswärme: D. Einbasisch gegenüber Methylorange, neutral gegenüber Phenolphthalein (D.). — Verliert rasch Ammoniak und geht in α.α'-Imino-dipropionitril (S. 398) über (E., P.). Liefert beim Kochen mit 2 Mol-Gew. Barytwasser Alanin (D.). Das Platindoppelsalz zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Ammoniumplatinchlorid und salzsaures Alanin (E., P.). Das salzsaure Salz reagiert mit Acetaldehyd und Cyankalium unter Bildung von α.α'-Imino-dipropionitril (ST., *B.* **40**, 1016; Ж. **39**, 444). Aus α-Amino-propionitril und Phenylisocyanat in Äther entsteht N-[α-Cyan-äthyl]-N'-phenyl-harnstoff (Syst. No. 1628) (D.). — $C_3H_6N_2 + HCl$. Nadeln. F: 115—117° (Z., S.), 132—138° (Zers.) (D.). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (D.; vgl. E., P.). — $2C_3H_6N_2 + H_2SO_4$. Nadeln. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser, kaum in Alkohol, unlöslich in Äther. Zersetzt sich beim Kochen der wäßr. Lösung in Ammonsulfat, Aldehyd und Cyanwasserstoff. — Salz der d-Weinsäure $C_3H_6N_2 + C_4H_6O_6 + H_2O$. Nadeln. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen. $[\alpha]_D$: +17,3°. Wird bei 100° wasserfrei. Läßt sich durch fraktioniertes Krystallisieren in das d-Tartrat des l- und des d-Alaninnitrils zerlegen (D.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — $2C_3H_6N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (E., P.). Zersetzt sich vor dem Schmelzen (D.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (D.).

Inakt. α-Methylamino-propionsäure, Methyl-dl-alanin $C_4H_9O_2N = CH_3 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 15 Tln. α-Chlor-propionsäure-äthylester und 30 Tln. wäßr., bei 15° gesättigtem Methylamin durch 2—3-stdg. Erhitzen auf 120—130°; das Produkt wird destilliert und der Rückstand mit Baryt gekocht (LINDENBERG, *J. pr.* [2] **12**, 246). Aus α-Brom-propionsäure in 33%iger wäßr. Methylaminlösung (FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **11**, 164). Man erhitzt 20 g α-Brom-propionsäure-äthylester mit 30 g 33%igem wäßr. Methylamin im zugeschmolzenen Rohr 3 Stdn. auf 140° und kocht das erhaltene Gemisch der α-Methylamino-propionsäure und ihres Methylamids mit Barytwasser (GANSSER, *H.* **61**, 26). — Rhombische (SCHMELCHER, *Z. Kr.* **20**, 128), wasserfreie (L.) Prismen (aus absol. Alkohol); monoklin holoedrische (SOMMERFELD, *H.* **61**, 28) Prismen mit $^1/_2H_2O$ (aus Wasser); hält auch beim Umkrystallisieren aus 96%igem Alkohol $^1/_2$ Mol. Wasser fest (G.). Wird wasserfrei bei 105° (G.). Sintert bei 280°; sublimiert zum Teil unverändert von 292° ab (G.). Löslich in heißem Alkohol, etwa 1 : 10 (G.); ziemlich leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem absol. Alkohol (L.). — Gibt mit Cyanamid in Wasser und etwas Ammoniak bei längerem Stehen Dimethylhydantoin-imid $HN:C<\begin{matrix} N(CH_3)-CH\cdot CH_3 \\ NH-CO \end{matrix}$ (Syst. No. 3587) (G.; vgl. L.). Bei der Einw. von Phenylisocyanat in alkal. Lösung unter Kühlung entsteht Dimethyl-phenyl-hydantoin (Syst. No. 3587) (FR.). Schmeckt süß (L.). Resorption im Tierkörper: FR.

$Cu(C_4H_8O_2N)_2 + H_2O$. Hellblaue Blättchen. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol (G.).

$C_4H_9O_2N + HCl$. Zerfließliche Krystalle. F: 110° (L.). Sehr leicht löslich in Wasser und in Alkohol (G.). — $C_4H_9O_2N + HNO_3$. Prismen. F: 126°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol (L.). — $C_4H_9O_2N + H_2SO_4$. Krystalle. Schmilzt unscharf bei 130—135°; sehr leicht löslich in kaltem Wasser, sehr wenig in Alkohol (G.). — $2C_4H_9O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Honiggelbe Prismen. Nicht sehr löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser (L.; G.). Die Krystalle sind nach L. wasserfrei und zersetzen sich oberhalb 110°; nach G. enthalten sie 2 Mol. H_2O, werden bei 105° wasserfrei und schmelzen unter Zers. bei 202°.

Inakt. α-Methylamino-propionsäure-äthylester, Methyl-dl-alanin-äthylester $C_6H_{13}O_2N = CH_3 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus inakt. α-Methylamino-propionsäure und absol. Alkohol durch HCl (GANSSER, *H.* **61**, 32). — Öl. Kp_7: 42—43°. D^5: 0,9502.

Inakt. α-Methylamino-propionsäure-methylamid, Methyl-dl-alanin-methylamid $C_5H_{12}ON_2 = CH_3\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt 20 g α-Brom-propionsäure-äthylester mit 30 g 33%iger alkoh. Methylaminlösung im zugeschmolzenen Rohr 6 Stdn. auf 120° (GANSSER, *H.* **61**, 32). — Krystalle. F: 43,2°. Kp_8: 110°. — $C_5H_{12}ON_2 + HCl + AuCl_3$. Citronengelbe Prismen. Schmilzt unscharf bei 159—165°. — $2C_5H_{12}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle. F: 201° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol.

Inakt. α-Dimethylamino-propionsäure, Dimethyl-dl-alanin $C_5H_{11}O_2N = (CH_3)_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. α-Brom-propionsäure und 3 Mol.-Gew. wäßr. Dimethylamin bei 100° (DUVILLIER, *Bl.* [3] **7**, 99). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmilzt und verflüchtigt sich beim Erhitzen unter partieller Zers. (D.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; unlöslich in Äther (D.). — Verhalten im Tierkörper: FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **11**, 195. — $Cu(C_5H_{10}O_2N)_2 + 7H_2O$. Blaue Krystalle. Wird bei 120° wasserfrei. Löslich in 54 Tln. Wasser von 14° und in 14 Tln. Alkohol von 12° (D.). — $C_5H_{11}O_2N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). Sehr leicht löslich (D.). — $C_5H_{11}O_2N + HCl + AuCl_3$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther (D.). — $2C_5H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4 + 4H_2O$. Orangerote Krystalle. Wird bei 110° wasserfrei. 100 Tle. Wasser lösen bei 14° 83,63 Tle. (D.).

Inakt. α-Dimethylamino-propionsäure-nitril, Dimethyl-dl-alanin-nitril, inakt. Dimethyl-[α-cyan-äthyl]-amin $C_5H_{10}N_2 = (CH_3)_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus Dimethylamin, Acetaldehyd und Blausäure (HENRY, *C.* **1904** II, 945). — Kp: 144°.

Inakt. α-Dimethylamino-propionsäure-hydroxymethylat, Dimethyl-dl-alanin-hydroxymethylat, Ammoniumbase des inakt. α-Dimethylamino-propionsäure-methylbetains $C_6H_{15}O_3N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. dl-Alanin mit 3 Mol.-Gew. Methyljodid und Methylalkohol unter stetem Zusatz von konz. Kalilauge bis zur bleibenden alkal. Reaktion; man neutralisiert die Flüssigkeit mit Jodwasserstoffsäure und fällt durch Jodjodkalium die Base in Form ihres Perjodides (?), das man in alkoh. Lösung durch H_2S in das Jodid überführt (WEISS, *Ar.* **228**, 187). Das salzsaure Salz des Äthylesters $(CH_3)_3NCl\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ entsteht beim Erwärmen von α-Chlor-propionsäure-äthylester und Trimethylamin (BRÜHL, *B.* **9**, 37). Entsprechend entsteht das bromwasserstoffsaure Salz aus dl- oder infolge Racemisierung auch aus d-α-Brom-propionsäure-äthylester und alkoh. Trimethylamin bei 20° (E. FISCHER, *B.* **40**, 5005, 5006). Aus dem Salz des Esters erhielt B. durch Kochen mit Baryt, E. F. durch Schütteln mit Silberoxyd α-Dimethylamino-propionsäure-methylbetain $C_6H_{13}O_2N$ (s. u.). — Salze. $C_6H_{14}O_2N\cdot I + C_6H_{13}O_2N$ bezw. $2C_6H_{13}O_2N + HI$. Prismen (aus Wasser und Alkohol). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther (B.). — $C_6H_{14}O_2N\cdot Cl + AuCl_3$. Existiert in zwei Modifikationen, die denen der linksdrehenden Form (S. 383) sehr ähnlich sind (E. F.; vgl. B.). — $2C_6H_{14}O_2N\cdot Cl + PtCl_4$. Morgenrote Krystalle (aus HNO_3-haltigem Wasser). Monoklin prismatisch (HÖFINGHOFF, *Ar.* **228**, 188; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 215). Leicht löslich in heißem Wasser (WEISS).

Anhydrid, inakt. α-Dimethylamino-propionsäure-methylbetain $C_6H_{13}O_2N = (CH_3)_3N\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot O$ (N und O ringförmig verbunden). *B.* siehe oben. — Sehr zerfließliche, neutral reagierende, in Äther unlösliche Krystalle von sehr süßem Geschmack (BRÜHL).

Inakt. α-Dimethylamino-propionsäure-äthylester-hydroxymethylat, Dimethyl-dl-alanin-äthylester-hydroxymethylat $C_8H_{19}O_3N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. — Salze (E. FISCHER, *B.* **40**, 5006). $C_8H_{18}O_2N\cdot Cl$. *B.* Aus dem entsprechenden Bromid in Wasser und Silberchlorid. — $C_8H_{18}O_2N\cdot Br$. *B.* s. oben bei Dimethyl-dl-alanin-hydroxymethylat. Sehr zerfließliche Nadeln oder Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 150—151° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser. Gibt in wäßr. Lösung mit Silberoxyd α-Dimethylamino-propionsäure-methylbetain. — $C_8H_{18}O_2N\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen. F: 96° bis 97° (korr.).

Inakt. α-Äthylamino-propionsäure, Äthyl-dl-alanin $C_5H_{11}O_2N = C_2H_5\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Man gießt langsam 1 Mol.-Gew. α-Brom-propionsäure in eine konz. wäßr. Lösung von 3 Mol.-Gew. Äthylamin; man vollendet die Reaktion durch 8—10-stdg. Erhitzen (DUVILLIER, *C. r.* **99**, 1120; *A. ch.* [6] **7**, 428). Durch Verseifung des Sulfats des entsprechenden Nitrils (S. 393) mit Baryt (DELÉPINE, *Bl.* [3] **29**, 1200). — Rhomboederähnliche Krystalle mit ½ Mol. H_2O (aus Wasser); glänzende Blättchen (aus Alkohol) (DU., *C. r.* **99**, 1121; *A. ch.* [6] **7**, 430). Verflüchtigt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen; bei 25° lösen 100 Tle. Wasser 52,6 Tle. und 100 Tle. Alkohol 1,9 Tle. (DU., *A. ch.* [6] **7**, 430). — Gibt in wäßr. Lösung mit Cyanamid und etwas Ammoniak Methyl-äthyl-hydantoin-imid (Syst. No. 3587) (DU., *C. r.* **100**, 916); dieselbe Verbindung entsteht beim Erhitzen von Äthyl-alanin mit Harnstoff auf 125° (DU., *Bl.* [3] **13**, 487). — Salze (DU., *A. ch.* [6] **7**, 431). $Cu(C_5H_{10}O_2N)_2 + 2H_2O$. Dunkelblaue Prismen. Löslich in Wasser und Alkohol. —

$C_5H_{11}O_2N + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Wird bei 120° wasserfrei.

Inakt. α-Äthylamino-propionsäure-nitril, Äthyl-dl-alanin-nitril, inakt. Äthyl-[α-cyan-äthyl]-amin $C_5H_{10}N_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CN$. *B.* Durch Einw. von HCN auf Äthyliden-äthylamin $CH_3 \cdot CH : N \cdot C_2H_5$ (S. 107) (DELÉPINE, *Bl.* [3] **29**, 1200; HENRY, *C.* **1904** II, 945). Aus Milchsäurenitril und Äthylamin (H.). Aus cyanwasserstoffsaurem Äthylamin und Acetaldehyd (H.). — Kp: 153—154° (H.). — Wird durch wäßr. Säuren in α-Äthylamino-propionsäure verwandelt (H.); diese entsteht auch bei der Behandlung des Sulfats mit Baryt (D.). Wird durch Basen in Äthylamin, Acetaldehyd und HCN zerlegt (H.).

Inakt. α-Diäthylamino-propionsäure, Diäthyl-dl-alanin $C_7H_{15}O_2N = (C_2H_5)_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. α-Brom-propionsäure und 3 Mol.-Gew. wäßr. Diäthylamin bei 100° (DUVILLIER, *C. r.* **109**, 149). Aus dl-Alanin, überschüssigem Äthyljodid und alkoh. Kali bei 100° (D., *Bl.* [3] **3**, 505). — Zerfließliche Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser; schmilzt und siedet fast unzersetzt; etwas flüchtig mit Wasserdämpfen (D., *C. r.* **109**, 150). — $Cu(C_7H_{14}O_2N)_2 + H_2O$. Tiefviolettrote Tafeln. Wird wasserfrei bei 110°. Löst sich in 168 Tln. Wasser von 14°, etwa ebenso löslich in Alkohol (D., *C. r.* **109**, 150).

Inakt. α-Diäthylamino-propionsäure-nitril, Diäthyl-dl-alanin-nitril, inakt. Diäthyl-[α-cyan-äthyl]-amin $C_7H_{14}N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CN$. *B.* Aus Milchsäurenitril und Diäthylamin auf dem Wasserbad (KLAGES, *J. pr.* [2] **65**, 196). Das aus Natriumdisulfit, Acetaldehyd und Diäthylamin entstehende Prod. behandelt man mit Cyankalium (KNOEVENAGEL, MERCKLIN, *B.* **37**, 4089). — Farbloses, campherartig riechendes Öl. D_4^{16}: 0,857; Kp_{27}: 81° (KL.); Kp_{17}: 68° (KN., M.). — Pikrat s. Syst. No. 523. — $C_7H_{14}N_2 + HCl + AuCl_3$. Nadeln. F: 126° (KL.).

Inakt. α-Diäthylamino-propionsäure-hydroxymethylat, Diäthyl-dl-alanin-hydroxymethylat, Ammoniumbase des inakt. α-Diäthylamino-propionsäure-methylbetains $C_8H_{19}O_3N = (C_2H_5)_2(CH_3)N(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Das Anhydrid (s. u.) wird erhalten, wenn man das Jodmethylat des α-Diäthylamino-propionitrils mit Silberoxyd behandelt, die Lösung mit Barythydrat kocht, den Baryt durch Einleiten von CO_2 entfernt und eindampft; das Anhydrid liefert mit Goldchlorid in konz. salzsaurer Lösung das Chloroaurat der Ammoniumbase (KLAGES, MARGOLINSKY, *B.* **36**, 4191). — Chloroaurat $C_8H_{18}O_2N \cdot Cl + AuCl_3$. F: 200—202°.

Anhydrid, inakt. α-Diäthylamino-propionsäure-methylbetain $C_8H_{17}O_2N = (C_2H_5)_2(CH_3)N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot O$ (Ring zwischen N und O). *B.* siehe oben. — Strahlige Krystallmasse, die nach vorherigem Erweichen bei 117—119° schmilzt (K., M.).

Inakt. α-Diäthylamino-propionsäure-nitril-hydroxymethylat, Diäthyl-dl-alanin-nitril-hydroxymethylat, inakt. Methyl-diäthyl-[α-cyan-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_8H_{18}ON_2 = (C_2H_5)_2(CH_3)N(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CN$. *B.* Das Jodid entsteht aus α-Diäthylamino-propionsäure-nitril und Methyljodid in der Kälte; durch Behandeln mit Silberoxyd erhält man eine Lösung der Base (KLAGES, MARGOLINSKY, *B.* **36**, 4191; KL., *J. pr.* [2] **65**, 197). — Salze. $C_8H_{17}N_2 \cdot I$. Farblose Krystalle. F: 195—196° (Zers.) (KL., MA.), 192° (KNOEVENAGEL, MERCKLIN, *B.* **37**, 4089). — $C_8H_{17}N_2 \cdot Cl + AuCl_3$. F: 109—110° (KL.).

Inakt. α-Diäthylamino-propionsäure-hydroxyäthylat, Diäthyl-dl-alanin-hydroxyäthylat, Ammoniumbase des inakt. α-Diäthylamino-propionsäure-äthylbetains $C_9H_{21}O_3N = (C_2H_5)_3N(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Das Hydrobromid des Äthylesters entsteht in sehr kleiner Menge bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. α-Brom-propionsäureester auf 3 Mol.-Gew. Triäthylamin bei 100°; durch siedendes Barytwasser wird es verseift (DUVILLIER, *C. r.* **104**, 1522; *Bl.* [3] **2**, 142). Das Anhydrid (s. u.) wird erhalten, wenn man α-Diäthylamino-propionsäure-nitril-jodäthylat mit Silberoxyd behandelt, die Lösung mit Barythydrat kocht, den Baryt durch Einleiten von CO_2 entfernt und eindampft (KLAGES, MARGOLINSKY, *B.* **36**, 4192). — Salze. $C_9H_{20}O_2N \cdot Cl + AuCl_3$. Nadeln (aus heißem Wasser). F: 253° (K., M.). — $2\,C_9H_{20}O_2N \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln und Tafeln (D.).

Anhydrid, inakt. α-Diäthylamino-propionsäure-äthylbetain $C_9H_{19}O_2N = (C_2H_5)_3N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot O$ (Ring zwischen N und O). *B.* siehe im vorstehenden Artikel. — Schmilzt nach vorherigem Erweichen bei 90—92° (K., M.).

Inakt. α-Diäthylamino-propionsäure-nitril-jodäthylat, Diäthyl-dl-alanin-nitril-jodäthylat, inakt. Triäthyl-[α-cyan-äthyl]-ammoniumjodid $C_9H_{19}N_2I = (C_2H_5)_3NI \cdot CH(CH_3) \cdot CN$. *B.* Aus α-Diäthylamino-propionitril und Äthyljodid unter Druck bei 100° (KLAGES, MARGOLINSKY, *B.* **36**, 4191). — Blättchen. F: 178—179°. Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol; unlöslich in Äther.

Inakt. α-Isobutylamino-propionsäure-nitril, Isobutyl-dl-alanin-nitril, inakt. [α-Cyan-äthyl]-isobutyl-amin $C_7H_{14}N_2$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CN$. *B.* Durch Einw. von HCN auf Äthylidenisobutylamin (S. 167) (HENRY, *C.* **1904** II, 945). — Kp: 168° bis 169°.

Inakt. α-Diisobutylamino-propionsäure-nitril, Diisobutyl-dl-alanin-nitril, inakt. [α-Cyan-äthyl]-diisobutyl-amin $C_{11}H_{22}N_2$ = $[(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CN$. *B.* Aus Diisobutylamin und Acetaldehyd-cyanhydrin (v. BRAUN, *B.* **40**, 3942). — Kp_{10}: 101—102°.

Inakt. α-Isoamylamino-propionsäure-nitril, Isoamyl-dl-alanin-nitril, inakt. [α-Cyan-äthyl]-isoamyl-amin $C_8H_{16}N_2$ = $C_5H_{11} \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CN$. *B.* Durch Einw. von HCN auf Äthyliden-isoamyl-amin (DELÉPINE, *Bl.* [3] **29**, 1200). — $2C_8H_{16}N_2 + H_2SO_4$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

Inakt. α-Diisoamylamino-propionsäure-nitril, Diisoamyl-dl-alanin-nitril, inakt. [α-Cyan-äthyl]-diisoamyl-amin $C_{13}H_{26}N_2$ = $(C_5H_{11})_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CN$. Kp_{12}:129° (v. BRAUN, *B.* **40**, 3942).

Inakt. α-Methylenamino-propionsäure, Methylen-dl-alanin $C_4H_7O_2N$ = CH_2: $N \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Stehen von dl-Alanin mit 2 Tln. Formaldehydlösung (H. SCHIFF, *A.* **319**, 63). — Amorphe Masse. In Wasser sehr leicht löslich. Zersetzt Carbonate. Wird durch Wasser gespalten. — $Cu(C_4H_6O_2N)_2 + 2H_2O$. Tiefblaue Krystallblättchen. Leicht löslich in Wasser.

Inakt. α-Äthylidenamino-propionsäure-nitril, Äthyliden-dl-alanin-nitril $C_5H_8N_2$ = $CH_3 \cdot CH{:}N \cdot CH(CH_3) \cdot CN$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Destillation des Prod. der Einw. von Cyanwasserstoff auf Tris-äthylidenimin (Syst. No. 3796) unter 20 mm Druck (DELÉPINE, *Bl.* [3] **29**, 1185). Beim Erhitzen von Äthyliden-bis-[aminopropionsäurenitril] (s. u.) mit Eisessig oder bei der Destillation desselben unter normalem Druck, neben α-Amino-propionsäurenitril (D.). — Farblose bewegliche Flüssigkeit von alkal. Geruch. Kp: 152°; Kp_{25}: 65°. D_4^0: 0,9085; D_4^{13}: 0,8984. Mischbar mit Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform. — Spaltet in wäßr. Lösung rasch Acetaldehyd ab. Verbindet sich mit HCN unter Wärmeentwicklung in wäßr. und äther. Lösung zu α.α'-Imino-dipropionitril A (S. 398). Scheidet auf Zusatz von alkoh. Schwefelsäure das Sulfat des α-Amino-propionsäurenitrils ab unter gleichzeitiger Bildung von Acetal.

Inakt. Äthyliden-bis-[α-amino-propionsäure-nitril], inakt. Äthyliden-bis-[alanin-nitril] $C_8H_{14}N_4$ = $CH_3 \cdot CH[NH \cdot CH(CH_3) \cdot CN]_2$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Destillation des Prod. der Einw. von Cyanwasserstoff auf Tris-äthylidenimin unter 20 mm Druck (DELÉPINE, *Bl.* [3] **29**, 1187). — Farblose Krystalle. F: 74—75°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Äther. — Zerfällt in wäßr. Lösung rasch in Acetaldehyd und α-Amino-propionsäurenitril, in Eisessiglösung oder beim Destillieren unter normalem Druck in α-Äthylidenamino-propionsäurenitril und α-Amino-propionsäurenitril, bei längerer Aufbewahrung im zugeschmolzenen Rohr in Tris-äthylidenimin und α.α'-Imino-dipropionitril A. Scheidet auf Zusatz von alkoh. Schwefelsäure das Sulfat des α-Amino-propionsäurenitrils unter Bildung von Acetal ab. Reagiert mit HCN energisch unter Bildung von α-Amino-propionsäurenitril und α.α'-Imino-dipropionitril. Liefert bei der Einw. von Phenylisocyanat N-[α-Cyan-äthyl]-N'-phenyl-harnstoff (Syst. No. 1628).

Inakt. α-Carbylamino-propionsäure, inakt. α-Isocyan-propionsäure $C_4H_5O_2N$ = $>C{:}N \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *V.* Findet sich im Wassermolch (Triton cristatus) in Form einer lecithinartigen Verbindung, die leicht in α-Isocyan-propionsäure und ein Diolein gespalten werden kann (CALMELS, *C. r.* **98**, 537; *Bl.* [2] **42**, 266). — Zerfällt in Alanin und Ameisensäure. — Sehr giftig.

Inakt. α-Acetamino-propionsäure, Acetyl-dl-alanin $C_5H_9O_3N$ = $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von dl-Alanin mit Essigsäureanhydrid (DE JONG, *R.* **19**, 288). Durch kurzes Erhitzen von dl-Alaninester mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade und darauffolgende Behandlung des erhaltenen Sirups mit n-Natronlauge (E. FISCHER, OTTO, *B.* **36**, 2115). Bei der Einw. von Brenztraubensäure auf ihr Ammoniumsalz (neben zwei Säuren $C_6H_{11}O_5N$) (DE JONG, *R.* **19**, 282). — Tafeln oder Nadeln (aus Wasser oder Aceton). Rhombisch (DE JONG, *Z. Kr.* **33**, 159). F: 137,5° (korr.) (E. F., O.), 132—133° (DE J.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (DE J.), weniger in Aceton (E. F., O.), fast unlöslich in Äther (DE J.). Reagiert stark sauer (E. F., O.). — Durch Salzsäure oder Natronlauge erfolgt Spaltung in Essigsäure und Alanin (DE J.). — Salze: DE JONG, *R.* **19**, 293. $NH_4C_5H_8O_3N + H_2O$. Nadeln. F: 100°. Verliert beim Erhitzen Wasser und Ammoniak. — $Cu(C_5H_8O_3N)_2$. — $AgC_5H_8O_3N + H_2O$. — $Mg(C_5H_8O_3N)_2 + 7H_2O$. — $Ca(C_5H_8O_3N)_2 + 1^1/_2H_2O$. — $Ca(C_5H_8O_3N)_2 + Ca(NO_3)_2 + 6H_2O$. — $Ba(C_5H_8O_3N)_2 + 1^1/_2H_2O$. — $Zn(C_5H_8O_3N)_2 + H_2O$. Sehr hygroskopisch. — $Pb(C_5H_8O_3N)_2 + 3H_2O$. — $C_5H_9O_3N + HCl$. Hygroskopische Nadeln. — $C_5H_9O_3N + HNO_3$. Nadeln. F: 64—65°.

Inakt. α-[Chloracetyl-amino]-propionsäure, Chloracetyl-dl-alanin $C_5H_8O_3NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-Alanin und Chloracetylchlorid in alkal.-wäßr. Lösung (E. FISCHER, *B.* **37**, 2489). — Vierseitige schiefe Tafeln (aus Aceton + Chloroform). F: 125—127° (korr.). Leicht löslich in Wasser, Aceton und Alkohol, schwer in Chloroform. — Gibt mit wäßr. Ammoniak Glycyl-dl-alanin.

Inakt. α-Acetamino-propionsäure-äthylester, Acetyl-dl-alanin-äthylester $C_7H_{13}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Acetamino-propionsäure durch Chlorwasserstoff und Alkohol (DE JONG, *R.* **19**, 296). — Nadeln. F: 39—40°. — Bei der Einw. von Chlor entsteht der Chloräthylester $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CHCl \cdot CH_3$.

Inakt. α-[Chloracetyl-amino]-propionsäure-äthylester, Chloracetyl-dl-alanin-äthylester $C_7H_{12}O_3NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dl-Alaninäthylester und Chloracetylchlorid in absol. Äther (E. FISCHER, OTTO, *B.* **36**, 2112). — Nadeln und Tafeln (aus Äther + Petroläther). F: 48,5—49,5° (korr.). Löslich in ca. 15 Tln. Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton, sehr wenig in Petroläther. — Reagiert schon in der Kälte langsam mit Silbernitrat.

Inakt. α-Acetamino-propionsäure-amid, Acetyl-dl-alanin-amid $C_5H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. Rhombenförmige Krystalle (aus Wasser). F: 157—158° (DE JONG, *R.* **19**, 297).

Inakt. α-Acetamino-propionsäure-nitril, Acetyl-dl-alanin-nitril $C_5H_8ON_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CN$. *B.* Aus α-Amino-propionsäurenitril und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Benzol auf dem Wasserbade (DELÉPINE, *Bl.* [3] **29**, 1193). — Blättchen. F: 102°. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther.

Inakt. [α.δ-Dibrom-n-valeryl]-alanin $C_8H_{13}O_3NBr_2 = CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-Alanin und α.δ-Dibrom-n-valerylchlorid in alkalischer Lösung (E. FISCHER, SUZUKI, *B.* **37**, 2844). — Nadeln (aus siedendem Wasser). Sintert bei 110°, schmilzt bei 113—116° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, ziemlich schwer in kaltem Wasser, sehr wenig in Petroläther. — Gibt mit 25%igem Ammoniak bei 100° Prolylalanin $\begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \\ H_2C \cdot NH \end{matrix} \!\!>\! CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ (Syst. No. 3244).

Inakt. [α-Brom-isovaleryl]-alanine $C_8H_{14}O_3NBr = (CH_3)_2CH \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Die beiden diastereoisomeren Formen A und B entstehen nebeneinander aus dl-Alanin und dl-α-Brom-isovalerylchlorid beim Schütteln mit Natronlauge; man trennt durch Krystallisation aus heißem Wasser, aus dem sich zuerst die minder lösliche A-Form abscheidet (E. FISCHER, SCHENKEL, *A.* **354**, 16).

a) Inakt. [α-Brom-isovaleryl]-alanin A $C_8H_{14}O_3NBr = (CH_3)_2CH \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. Nadeln (aus Wasser). F: 165—168° (korr.) (Zers.); unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Benzol, löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Essigester, Chloroform (E. F., SCH.).

b) Inakt. [α-Brom-isovaleryl]-alanin B $C_8H_{14}O_3NBr = (CH_3)_2CH \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. Prismen (aus Wasser). Krystalle (aus Benzol). F: 129—132° (korr.) (Zers.); löslich in ca. 12 Tln. heißem Wasser (E. F., SCH.)

Inakt. [α-Brom-isocapronyl]-alanin $C_9H_{16}O_3NBr = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Brom-isocapronyl-chlorid und dl-Alanin in alkal. Lösung (E. FISCHER, WARBURG, *A.* **340**, 159). — Blättchen (aus warmem Wasser). F: 123—126°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther, Benzol und Toluol.

Inakt. [α-Brom-isocapronyl]-alanyl-glycine $C_{11}H_{19}O_4N_2Br = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Die beiden diastereoisomeren Formen A und B entstehen nebeneinander beim Schütteln von dl-Alanyl-glycin, gelöst in Natronlauge, mit dl-α-Brom-isocapronylchlorid; man trennt die Isomeren durch Ausschütteln mit Äther, der die B-Form auflöst (E. FISCHER, AXHAUSEN, *A.* **340**, 132).

a) Inakt. [α-Brom-isocapronyl]-alanyl-glycin A $C_{11}H_{19}O_4N_2Br = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Nadeln (aus Essigester). Sintert bei 150°, schmilzt vollständig bei 157° (korr.). Schwer löslich in Äther. — Liefert mit 25%igem Ammoniak Leucyl-alanyl-glycin A (S. 450) (E. F., A.).

b) Inakt. [α-Brom-isocapronyl]-alanyl-glycin B $C_{11}H_{19}O_4N_2Br = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Amorph. Leicht löslich in Äther. — Liefert mit 25%igem Ammoniak Leucyl-alanyl-glycin-B (S. 450) (E. F., A.).

Lauryl-dl-alanin $C_{15}H_{29}O_3N = CH_3 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-Alanin, Laurylchlorid und Natronlauge (BONDI, *Bio. Z.* **17**, 548). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 103—104°. Löslich in Aceton, Alkohol, Methylalkohol, weniger löslich in Äther und Benzol; unlöslich in Petroläther.

Palmityl-dl-alanin $C_{19}H_{37}O_3N = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-Alanin und Palmitylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (BONDI, FRANKL, *Bio. Z.* **17**,

554). — Krystalle (aus Aceton). F: 106°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Chloroform, weniger in Äther, Essigester, Aceton; unlöslich in Petroläther.

[β-Isopropyl-acrylyl]-dl-alanin $C_9H_{15}O_3N$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben viel Leucyl-alanin aus inakt. [α-Brom-isocapronyl]-alanin (S. 395) und NH_3 (E. FISCHER, WARBURG, *A.* **340**, 161). — Öl. — Entfärbt alkal. $KMnO_4$-Lösung sofort.

Äthoxalyl-dl-alanin-äthylester $C_9H_{15}O_5N$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthoxalylchlorid und salzsaurem dl-Alanin-äthylester, verteilt in Benzol, beim Kochen (KERP, UNGER, *B.* **30**, 584). — Flüssig. Kp_{14}: 169—172°.

Inakt. Oxalyl-bis-[alanin-äthylester] $C_{12}H_{20}O_6N_2$ = $[-CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$. *B.* Entsteht in zwei diastereoisomeren Formen beim Kochen von dl-Alanin mit Oxalester und 5—10% Alkohol (SCHIFF, *B.* **18**, 490; vgl. *B.* **17**, 403, 1033). Die beiden Ester werden durch fraktioniertes Krystallisieren erst aus Äther und dann aus Alkohol getrennt, worin die hochschmelzende Form schwerer löslich ist (SCH., *B.* **18**, 490).

a) Hochschmelzende Form $C_{12}H_{20}O_6N_2$ = $[-CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$. Entsteht in kleinerer Menge als die tiefer schmelzende Form (SCHIFF, *B.* **18**, 490). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 152—154°. Wenig löslich in kaltem Wasser. — Wird durch Kochen mit verd. Salzsäure in Alkohol, Oxalsäure und dl-Alanin zerlegt.

b) Tiefschmelzende Form $C_{12}H_{20}O_6N_2$ = $[-CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$. Nadeln (aus Wasser), Blätter (aus Alkohol). F: 125—127° (SCHIFF, *B.* **18**, 490). Schwer löslich in kaltem Wasser. Verhält sich gegen Salzsäure wie die andere Modifikation.

Inakt. Chlorsuccinyldialanin $C_{10}H_{15}O_6N_2Cl$ = $HO_2C\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-Alanin und Chlorsuccinylchlorid in alkal. Lösung (E. FISCHER, KÖNIGS, *B.* **37**, 4598). — Prismen (aus heißem Wasser). F: 210° (korr.) (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser. — Gibt mit Ammoniak Fumaryldialanin.

Inakt. Fumaryldialanin $C_{10}H_{14}O_6N_2$ = $[:CH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Diäthylester (s. u.) durch Natronlauge (E. FISCHER, KÖNIGS, *B.* **37**, 4596). — Rhombenähnliche Blättchen. F: 275° (korr.) (Zers.). Löslich in ca. 400 Tln. siedendem Wasser. — Liefert mit wäßr. Ammoniak (D: 0,91) bei 100° inaktives Asparagyldialanin.

Inakt. Fumaryl-bis-[alanin-äthylester] $C_{14}H_{22}O_6N_2$ = $[:CH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$. *B.* Aus Fumarylchlorid und dl-Alaninäthylester in Äther (E. FISCHER, KÖNIGS, *B.* **37**, 4596). — F: 203—205° (korr.).

Inakt. „α-Carbamino-propionsäure", Carboxy-dl-alanin, dl-Alanin-N-carbonsäure $C_4H_7O_4N$ = $HO_2C\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Das Calciumsalz entsteht beim Schütteln einer mit CO_2 gesättigten Lösung von dl-Alanin mit Kalk (SIEGFRIED, *H.* **44**, 90). — $CaC_4H_5O_4N$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Erwärmen der wäßr. Lösung unter Bildung von Calciumcarbonat.

Carbäthoxy-dl-alanin $C_6H_{11}O_4N$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-Alanin und Chlorameisensäureäthylester (E. FISCHER, AXHAUSEN; *A.* **340**, 137). — Blätter (aus Äther + Petroläther). F: 84° (korr.). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, unlöslich in Petroläther.

Inakt. α-Ureido-propionsäure, Carbaminyl-dl-alanin, Inakt. N-[α-Carboxy-äthyl]-harnstoff, inakt. „Lacturaminsäure", inakt. C-Methyl-hydantoinsäure $C_4H_8O_3N_2$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von dl-Alanin mit überschüssigem Harnstoff und viel chlor- und alkalifreiem Barytwasser (LIPPICH, *B.* **41**, 2960). Beim Erwärmen von schwefelsaurem dl-Alanin mit Kaliumcyanat in wäßr. Lösung (URECH, *A.* **165**, 99). Beim Vermischen äquimolekularer Mengen von dl-Alanin und KCNO in nicht zu verd. wäßr. Lösung (ANDREASCH, *M.* **23**, 805). Bei kurzem Kochen von Methylhydantoin $OC\langle\begin{smallmatrix}NH-CO\\ NH-CH\cdot CH_3\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 3587) mit Barytwasser (HEINTZ, *A.* **169**, 128). — Prismen, Nadeln oder Blättchen (aus Wasser); Tafeln (aus Alkohol). F: 155° (Zers.) (U.; H.), 161° (Zers.) (A.); schmilzt im zugeschmolzenen Capillarrohr bei 157° (L.). Löslich in 46 Tln. Wasser von 20°, löslich in ca. 100 Tln. Alkohol (L.), unlöslich in Äther (U.; H.; L.). — Gibt beim Erhitzen auf 140° (U.), sowie beim Eindampfen mit Salzsäure (D: 1,125) (A.), Methylhydantoin. Zerfällt bei mehrstündigem Erhitzen mit starker Salzsäure auf 150° in Alanin, Kohlensäure und Ammoniak (U.). — $KC_4H_7O_3N_2 + H_2O$. Nadeln. Zersetzt sich bei 200° bis 205° (A.). — $Cu(C_4H_7O_3N_2)_2 + H_2O$. Grüne Lamellen (L.). — $AgC_4H_7O_3N_2$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser (U.; L.). — $Ba(C_4H_7O_3N_2)_2 + H_2O$ (bei 100°). Amorph. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (H.). — $Pb(C_4H_7O_3N_2)_2 + 2H_2O$. Krusten (U.).

Inakt. α-Guanidino-propionsäure, Guanyl-dl-alanin, inakt. „Alakreatin" $C_4H_9O_2N_3$ = $HN:C(NH_2)\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Die konz. wäßr. Lösung von Cyanamid

und überschüssigem dl-Alanin wird mit wenig Ammoniak versetzt und sich selbst überlassen (BAUMANN, *A.* **167**, 83; vgl. SALKOWSKI, *B.* **6**, 535). Aus dl-α-Brom-propionsäure und wäßr. Guanidinlösung bei 60° (RAMSAY, *B.* **41**, 4388). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt beim raschen Erhitzen gegen 226° (korr.) unter Zers. (R.). Löslich in 12 Tln. Wasser von 15° kaum löslich in kaltem Alkohol (B., *A.* **167**, 84); fast unlöslich in Äther, Aceton, leicht löslich in verd. Säuren und Alkalien (R.). — Geht beim Erhitzen für sich auf 180° oder beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure in „Alakreatinin" (vgl. unten) über (B., *A.* **167**, 84; *B.* **6**, 1371). Wird von frisch gefälltem Quecksilberoxyd zu Guanidin oxydiert (B., *B.* **6**, 1372). Zerfällt beim Kochen mit Baryt in Alanin und Harnstoff (bezw. Ammoniak und CO_2) (B., *B.* **6**, 1372). — Schwefelsaures Salz. Schiefe Prismen, Zersetzt sich gegen 155—160° (korr.) (R.). — Salpetersaures Salz. Rhombenähnliche Krystalle. Zersetzt sich gegen 150° (korr.) (R.).

Inakt. „Alakreatinin" $C_4H_7ON_3 = HN:C<\begin{smallmatrix}NH-CH\cdot CH_3\\ |\\ NH-CO\end{smallmatrix}$ s. Syst. No. 3587.

Carbäthoxy-dl-alanin-äthylester $C_8H_{15}O_4N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chlorameisensäureäthylester und einer wäßr. Lösung von dl-Alaninäthylester in Gegenwart von Natriumcarbonat (E. FISCHER, AXHAUSEN, *A.* **340**, 138). — Nadeln. F: 25° (korr.). Kp_{10}: 123° (korr.). Leicht löslich in Äther, schwerer in Petroläther, sehr wenig in kaltem Wasser. — Durch Alkali leicht verseifbar.

Inakt. α-Ureido-propionsäure-äthylester, Carbaminyl-dl-alanin-äthylester, inakt. „Lacturaminsäureäthylester" $C_6H_{12}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus salzsaurem dl-Alaninester und Kaliumcyanat (BAILEY, *Am.* **28**, 393; HARRIES, WEISS, *A.* **327**, 382). — Sehr hygroskopische Nadeln (aus Alkohol + Äther oder aus Benzol). F: 93° bis 94° (H., W.), 100° (B.). Löslich in 3 Tln. heißem Alkohol, in 2 Tln. Wasser, unlöslich in Äther (H., W.), leicht löslich in Chloroform (B.). — Gibt beim Behandeln mit Natriumalkoholat (B.) oder beim Erhitzen mit Salzsäure (H., W.) Methylhydantoin (Syst. No. 3587).

Carbäthoxy-dl-alanin-amid $C_6H_{12}O_3N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* 2,5 g Carbäthoxy-dl-alaninester werden mit 25 ccm bei 0° gesättigtem alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr 24 Stdn. auf 100° erhitzt (E. FISCHER, AXHAUSEN, *A.* **340**, 139). Aus dl-Alaninamid in Wasser mit Chlorameisensäureäthylester und Natriumcarbonat (KÖNIGS, MYLO, *B.* **41**, 4433). — Nadeln (aus warmem Essigester). F: 120—121° (korr.); leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in kaltem Essigester, sehr schwer in Äther und Petroläther (E. F., A.). — Gibt mit $^n/_2$-Natronlauge Methylhydantoin (Syst. No. 3587) (K., M.).

Carbäthoxy-dl-alanyl-glycin $C_8H_{14}O_5N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-Alanyl-glycin und Chlorameisensäureäthylester (E. FISCHER, AXHAUSEN, *A.* **340**, 131). — Nädelchen. Sintert bei 117°, schmilzt bei 122° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in kaltem Wasser, Essigester und Aceton, sehr wenig in Äther und Petroläther.

Carbäthoxy-dl-alanyl-glycin-äthylester $C_{10}H_{18}O_5N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man stellt aus Carbäthoxy-dl-alanin und $SOCl_2$ Carbäthoxy-dl-alanylchlorid dar und bringt dieses in Äther mit Glycinäthylester zusammen (E. F., A., *A.* **340**, 140). — Nadeln (aus warmem Äther). Sintert bei 65°, schmilzt bei 67,5° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwerer in kaltem Äther, sehr schwer in Petroläther. — Leicht verseifbar mit verd. Alkali unter Bildung von Carbäthoxy-dl-alanyl-glycin.

Carbäthoxy-dl-alanyl-glycin-amid $C_8H_{15}O_4N_3 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man läßt 3 g Carbäthoxy-dl-alanyl-glycinäthylester mit dem gleichen Volumen flüssigem Ammoniak im geschlossenen Rohre 24 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen (E. FISCHER, AXHAUSEN, *A.* **340**, 141). — Nadeln (aus warmem Aceton). Sintert bei 114°, F: 119° (korr.). Leicht löslich in Wasser, schwerer in kaltem Alkohol und Aceton, sehr schwer in Äther und Petroläther. — Mit Kupfersulfat und Natronlauge gibt die wäßr. Lösung eine blauviolette Farbe.

Carbäthoxy-dl-alanyl-glycyl-glycin $C_{10}H_{17}O_6N_3 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-Alanyl-glycyl-glycin und Chlorameisensäureäthylester in alkal. Lösung bei 0° (E. FISCHER, *B.* **36**, 2988). — Prismen (aus absol. Alkohol). F: 161° bis 162° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und Aceton, sehr wenig in Äther, Chloroform und Petroläther.

Inakt. α-Ureido-propionsäure-amid, Carbaminyl-dl-alanin-amid $C_4H_9O_2N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Entsteht neben Methylhydantoin und α-Ureido-propionitril aus Acetaldehyd-Ammoniak, Kaliumcyanat, Kaliumcyanid und verd. Schwefelsäure; man behandelt das Prod. mit absol. Alkohol, wodurch zunächst α-Ureido-propionsäure-amid auskrystallisiert (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* **7**, 14). — Sehr kleine Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 196°. Löslich in Wasser, schwer löslich in absol. Alkohol, unlöslich in

Äther. — Gibt beim Verdunsten mit Salzsäure Methylhydantoin. Entwickelt mit höchst konz. Salpetersäure 2 Vol. Stickoxydul und 1 Vol. Kohlendioxyd.

Inakt. α-Ureido-propionsäure-nitril, Carbaminyl-dl-alanin-nitril $C_4H_7ON_3$ = $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CN$. *B.* Entsteht neben Methylhydantoin und α-Ureido-propionsäure-amid aus Acetaldehyd-Ammoniak, Kaliumcyanat, Kaliumcyanid und verd. Schwefelsäure (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 7, 15). — Kleine Prismen (aus Alkohol). F: 106°. Sehr leicht löslich in Wasser und in absol. Alkohol, sehr wenig in Äther. — Gibt beim Abdampfen mit verd. Salzsäure Methylhydantoin.

Inakt. α-[ω-Methyl-thioureido]-propionsäure-nitril, [N-Methyl-thiocarbaminyl]-dl-alanin-nitril, inakt. N-Methyl-N'-[α-cyan-äthyl]-thioharnstoff $C_5H_9N_3S$ = $CH_3 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CN$. *B.* Aus dl-α-Amino-propionitril und Methylsenföl (DELÉPINE, *Bl.* [3] 29, 1194). — Zähflüssig. — Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure und Alkohol Dimethylthiohydantoin $SC\begin{matrix} \diagup N(CH_3)\cdot CO \\ \diagdown NH —— CH\cdot CH_3 \end{matrix}$ (Syst. No. 3587).

Inakt. α-[Äthylureido]-propionsäure, N-Äthyl-N-carbaminyl-dl-alanin, inakt. N-Äthyl-N-[α-carboxy-äthyl]-harnstoff, inakt. „Äthyl-lacturaminsäure" $C_6H_{12}O_3N_2$ = $H_2N \cdot CO \cdot N(C_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Man bringt α-Brom-propionsäureester mit 33%-iger Äthylaminlösung zur Reaktion, setzt das Reaktionsprodukt mit Kaliumcyanat in wäßr. Lösung um und verseift mit kalter wäßr. Salzsäure (GABRIEL, *A.* 348, 80). — Rhomboederähnliche Krystalle (aus heißem Wasser). Schmilzt bei etwa 155° unter Schäumen. Schwer löslich in heißem Wasser, sehr wenig in heißem Alkohol, kaum in Essigester, unlöslich in Benzol. — Geht beim Lösen in Wasser schnell in Methyl-äthyl-hydantoin (Syst. No. 3587) über.

Inakt. Imino-essigsäure-α-propionsäure, inakt. Methyläthylamin-α.α'-dicarbonsäure, Carboxymethyl-dl-alanin, dl-Alanin-N-essigsäure $C_5H_9O_4N$ = $HO_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Man überschichtet eine wäßr. Lösung von salzsaurem Glycinäthylester mit einer äther. Lösung von Acetaldehyd, gibt eine wäßr. Kaliumcyanidlösung hinzu und kocht nach 5-stdg. Schütteln das Reaktionsgemisch mit Salzsäure (STADNIKOW, Ж. 39, 1581; *B.* 40, 4351; *C.* 1908 I, 1534). — Krystalle (aus wäßr. Alkohol). Schmilzt bei 222° bis 223° (im geschlossenen Capillarröhrchen). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther, Aceton. Verhält sich gegen Natronlauge wie eine einbasische Säure. — $CuC_5H_7O_4N + 2H_2O$. Hellblaue Krystalle. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther.

Dimethylester $C_7H_{13}O_4N$ = $CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Veresterung von Iminoessigsäurepropionsäure mit Methylalkohol und HCl (STADNIKOW, Ж. 41, 912; *C.* 1909 II, 1988). — Kp_{22}: 123—124°. D_4^{20}: 1,1174. $n^{19,5}$: 1,4369.

Diäthylester $C_9H_{17}O_4N$ = $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Dickflüssiges Öl. Kp_{12}: 122,5°; löslich in Alkohol und Äther (STADNIKOW, Ж. 39, 1583; *B.* 40, 4352; *C.* 1908 I, 1534). D_4^{20}: 1,0467; D_4^{13}: 1,0527; n^{21}: 1,4320 (ST., Ж. 41, 913; *C.* 1909 II, 1988).

Inakt. α.α'-Imino-dipropionsäure A, inakt. Diäthylamin-α.α'-dicarbonsäure A $C_6H_{11}O_4N$ = $HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. Diastereoisomer mit der α.α'-Imino-dipropionsäure B (S. 399) (vgl. CIAMICIAN, SILBER, *B.* 39, 3959; *R. A. L.* [5] 15 II, 601). *B.* Durch Kochen des zugehörigen α.α'-Imino-dipropionitrils (s. u.) mit Barytwasser (C., S., *B.* 39, 3957; *R. A. L.* [5] 15 II, 600; vgl.: HEINTZ, *A.* 160, 35; 165, 44; ERLENMEYER, PASSAVANT, *A.* 200, 130; DELÉPINE, *Bl.* [3] 29, 1192). Durch Verseifung des zugehörigen Monoamids (F: 232°) (s. u.) mit siedendem Barytwasser (C., S., *B.* 39, 3947; *R. A. L.* [5] 15 II, 593). — Krystalle (aus Wasser). F: 254—255°; etwas löslich in Wasser mit stark saurer Reaktion, schwer in verd., sehr wenig in absol. Alkohol und in anderen Solvenzien (C., S.). Verhält sich gegen Alkalien wie eine einbasische Säure (C., S.). — Salze: C., S. $KC_6H_{10}O_4N$. Prismen. — $Ag_2C_6H_9O_4N$. — $AgC_6H_{10}O_4N + AgNO_3$. Warzen. — $Ba(C_6H_{10}O_4N)_2$. Nadeln.

Diäthylester $C_{10}H_{19}O_4N$ = $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Dickes Öl. Kp_{18}: 123—124°. Löslich in Wasser (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 39, 3949; *R. A. L.* [5] 15 II, 594).

Monoamid $C_6H_{12}O_3N_2$ = $HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Entsteht neben dem Monoamid der diastereoisomeren Säure B (S. 399) und anderen Produkten bei längerer Einw. von 3%iger Blausäure auf Acetaldehyd-Ammoniak (Syst. No. 3796), besonders im Sonnenlicht (C., S., *B.* 39, 3947; *R. A. L.* [5] 15 II, 592). — Tafeln (aus Wasser). F: 232°. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in organischen Solvenzien. — Die wäßr. Lösung gibt eine intensive Biuretreaktion.

Dinitril, inakt. α.α'-Imino-dipropionitril A, Inakt. Bis-[α-cyan-äthyl]-amin $C_6H_9N_3$ = $NH[CH(CH_3) \cdot CN]_2$. *B.* Man rührt gleichmolekulare Mengen von Cyankalium und Acetaldehyd-Ammoniak mit wenig Wasser an und läßt in das kalt gehaltene Gemisch 3 Mol.-Gew. konz. Salzsäure in dünnem Strahl einfließen (URECH, *B.* 6, 1115). Man dampft in gleich-

molekularen Mengen 12%ige wäßr. Blausäure und Acetaldehyd-Ammoniak (Syst. No. 3796) auf dem Wasserbade zum Sirup ein (ERLENMEYER, PASSAVANT, *A.* **200**, 137; CIAMICIAN, SILBER, *B.* **39**, 3957; *R. A. L.* [5] **15** II, 599; vgl.: A. STRECKER, *A.* **75**, 29; H. STRECKER, *A.* **130**, 222). Bei der Einw. von HCN auf Acetaldehyd-Ammoniak oder Tris-äthylidenimin (Syst. No. 3796), neben α-Amino-propionitril (DELÉPINE, *Bl.* [3] **29**, 1181; vgl. ERLENMEYER, PASSAVANT, *A.* **200**, 121, 126). Durch Einw. von HCN auf eine konz. wäßr. oder äther. Lösung von α-[Äthylidenamino]-propionsäure-nitril (D.). Neben α-Amino-propionitril durch Einw. von HCN auf Äthyliden-bis-[α-amino-propionsäure-nitril] (D.). Neben Tris-äthylidenimin beim längeren Aufbewahren von Äthyliden-bis-[α-amino-propionitril] im Druckrohr (D.).

Nadeln (aus Äther). Monoklin prismatisch (HAUSHOFER, *Z. Kr.* **3**, 74; *J.* **1878**, 342; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 222). F: 68° (E., P.; C., S.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther (H. ST.; E., P.), weniger in Wasser (U.; E., P.). Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt (E., P.). — Liefert bei der Verseifung mit Barytwasser Alanin und α.α'-Imino-dipropionsäure A (S. 398) (C., S.; vgl. D.). Wird von Kalilauge in der Kälte nicht verändert, beim Erwärmen entstehen Aldehydharz und Ammoniak (E., P.). Wird beim Erhitzen mit Salzsäure im Druckrohr unter Bildung von Salmiak und Alanin gespalten (U.). Wird von Silbernitrat erst in der Wärme unter Bildung von Cyansilber angegriffen (E. P.; vgl. A. ST.; H. ST.). — $C_6H_9N_3 + HCl$. Krystallinischer Niederschlag. Leicht löslich in absol. Alkohol, unlöslich in Äther. Wird durch Wasser in die Komponenten zerlegt (E., P.).

Inakt. α.α'-Imino-dipropionsäure B, inakt. Diäthylamin-α.α'-dicarbonsäure B $C_6H_{11}O_4N = HO_2C\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. Diastereoisomer mit der α.α'-Imino-dipropionsäure A (S. 398). *B.* Aus dem zugehörigen Monoamid (F: 210°) (s. u.) durch Kochen mit Barytwasser (Ciamician, Silber, *B.* **39**, 3952; *R. A. L.* [5] **15** II, 596). Man überschichtet eine wäßr. Lösung von salzsaurem α-Amino-propionitril mit einer äther. Lösung von Acetaldehyd, fügt eine wäßr. konz. Lösung von KCN hinzu, schüttelt 4—5 Stdn. und kocht die wäßr. und die äther. Lösung mit Salzsäure (STADNIKOW, Ж. **39**, 444; *B.* **40**, 1016; *C.* **1907** II, 1156; vgl. C., S., *B.* **40**, 1801). Beim Verseifen des aus salzsaurem dl-Alanin-äthylester, Acetaldehyd und KCN in wäßr.-äther. Lösung erhaltenen Nitrils (ST.). — Prismen (aus Wasser). F: 234—235° (Zers.) (C., S., *B.* **39**, 3952; *R. A. L.* [5] **15** II, 596); schmilzt in geschlossenem Röhrchen bei 235—236° unter Zers. (ST.). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther, Aceton (ST.). — $CuC_6H_9O_4N$ (ST.). — $CuC_6H_9O_4N + 2H_2O$. Hellblaue Krystalle (ST.). — $Ag_2C_6H_9O_4N$ (C., S.). — $2AgC_6H_{10}O_4N + AgNO_3$. Blättchen (C., S.). — $Ba(C_6H_{10}O_4N)_2$. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther, Aceton (C., S.; ST.). — $BaC_6H_9O_4N$. Krystallinisch (C., S.). — $Ni(C_6H_{10}O_4N)_2$. Amorph (ST.).

Diäthylester $C_{10}H_{19}O_4N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Öl. F: —5°; Kp_{15}: 121—122° (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **39**, 3953; *R. A. L.* [5] **15** II, 597).

Monoamid $C_6H_{12}O_3N_2 = HO_2C\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Entsteht neben dem Monoamid der diastereoisomeren Säure A (S. 398) und anderen Produkten bei längerer Einw. von 3%iger Blausäure auf Acetaldehyd-Ammoniak (Syst. No. 3796), besonders im Sonnenlicht (Syst. No. 3796) (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **39**, 3950; *R. A. L.* [5] **15** II, 595). — Nädelchen oder Prismen mit $1^1/_2 H_2O$ (aus Wasser). Wird bei 100° wasserfrei. F: 210°. — Die saure wäßr. Lösung gibt mit Kupfersulfat Kali und eine starke Blaufärbung.

Inakt. Tris-[α-cyan-äthyl]-amin, Hydrocyanaldin $C_9H_{12}N_4 = N[CH(CH_3)\cdot CN]_3$. *B.* Neben anderen Produkten aus Acetaldehyd-Ammoniak (Syst. No. 3796), wäßr. Blausäure und verd. Salzsäure, nach einigem Stehen (A. STRECKER, *A.* **91**, 349; ERLENMEYER, PASSAVANT, *A.* **200**, 132). — Schuppen oder Nadeln (aus Wasser); Prismen (aus Alkohol oder Äther). Monoklin prismatisch (HAUSHOFER, *Z. Kr.* **1**, 620; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 839). F: 115° (E., P.). Sublimiert bei langsamem Erhitzen unzersetzt (ST.). 100 Tle. Wasser von 20° lösen 0,18 Tle.; 100 Tle. absol. Alkohol lösen bei 18° 1,27 Tle. Hydrocyanaldin (E., P.). Leicht löslich in Aceton, ziemlich schwer in Äther, fast gar nicht in Schwefelkohlenstoff (E., P.). — Silbernitrat erzeugt erst beim Kochen einen Niederschlag von AgCN, zugleich treten Acetaldehyd und Ammoniak auf (ST.). Auch Kalilauge scheidet erst beim Erwärmen Acetaldehyd und Ammoniak ab (E., P.).

Parahydrocyanaldin $C_9H_{12}N_4$. *B.* Bei mehrmonatigem Stehen eines mit Salzsäure versetzten Gemenges von Acetaldehyd-Ammoniak (Syst. No. 3796) und Blausäure; entsteht rascher, wenn man ein Gemenge äquimolekularer Mengen von α-Amino-propionitril, α.α'-Iminodipropionitril A und Salzsäure auf dem Wasserbade erhitzt (ERLENMEYER, PASSAVANT, *A.* **200**, 135). — Krystalle (aus Aceton). Rhombisch (HAUSHOFER, *Z. Kr.* **1**, 620; *J.* **1877**, 331). F: 230—232°. Sublimiert beim langsamen Erhitzen ohne Zers.. 100 Tle. Wasser von 20° lösen 0,01 Tl.; 100 Tle. absol. Alkohol lösen bei 18° 0,04 Tle. Unlöslich in Äther, sehr leicht löslich in Aceton. — Verhält sich gegen Kali ähnlich wie Hydrocyanaldin (s. o.). Beim Erhitzen mit Silberlösung entsteht langsam ein Niederschlag von Cyansilber.

Glycyl-dl-alanin $C_5H_{10}O_3N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Chloracetyl-alanin und wäßr. Ammoniak bei $^3/_4$-stdg. Erhitzen auf 100° oder 2-tägigem Stehen bei gewöhnlicher Temp. (E. FISCHER, *B.* **37**, 2490). — Eisblumenartige Krystalle. Schmilzt bei 227° (korr.) unter Zers. (E. F.). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol (E. F.). Reagiert und schmeckt in wäßr. Lösung sehr schwach sauer (E. F.). — Hydrolyse durch die Preßsäfte der Muskeln, Niere, Leber (von Kaninchen): ABDERHALDEN, HUNTER, *H.* **48**, 537; durch den Preßsaft der Rinderleber, Rindermuskeln: ABD., TERUUCHI, *H.* **49**, 3, 5; durch rote Blutkörperchen des Rindes: ABD., MANWARING, *H.* **55**, 377. Löst Kupferoxyd beim Kochen mit tiefblauer Farbe (E. F.). — Gibt, in alkal. Lösung mit Chlorameisensäureäthylester geschüttelt, Carbäthoxy-glycyl-dl-alanin (E. F.).

Carbäthoxy-glycyl-dl-alanin $C_8H_{14}O_5N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandeln von Carbäthoxy-glycyl-alanin-äthylester (s. u.) mit n-Natronlauge bei gewöhnlicher Temp. (E. FISCHER, OTTO, *B.* **36**, 2111). Aus Glycyl-dl-alanin und Chlorameisensäureäthylester in alkal. Lösung bei 0° (E. FISCHER, *B.* **37**, 2491). — Nadeln (aus Wasser). F: 187,5—188,5° (korr.).

Carbäthoxy-glycyl-dl-alanin-äthylester $C_{10}H_{18}O_5N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Das aus Carbäthoxy-glycin und Thionylchlorid entstehende Prod. wird mit dl-Alanin-äthylester behandelt (E. FISCHER, OTTO, *B.* **36**, 2111). — Nadeln (aus Äther). Sintert bei 62°; F: 65,5—66,5° (korr.). Leicht löslich außer in Petroläther.

Carbäthoxy-glycyl-dl-alanin-amid $C_8H_{15}O_4N_3 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Carbäthoxy-glycyl-dl-alanin-äthylester und flüssigem Ammoniak (E. F., O., *B.* **36**, 2111). — Nadeln (aus Alkohol). F: 136,5—137,5° (korr.). Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Äther. — Gibt rotviolette Biuretreaktion.

Inakt. Alanylalanin $C_6H_{12}O_3N_2 = H_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Aufspaltung von inaktivem Alaninanhydrid $CH_3\cdot HC{<}{}^{CO\cdot NH}_{NH\cdot CO}{>}CH\cdot CH_3$ (Syst. No. 3587) mit Alkali in der Kälte (E. FISCHER, KAUTZSCH, *B.* **38**, 2376). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol (E. F., K.). Schmilzt bei 276° (korr.) unter schwachem Aufschäumen, Gelbfärbung und unter Übergang in Alaninanhydrid (E. F., K.). Die wäßr. Lösung ist geschmacklos und reagiert schwach sauer (E. F., K.). — Hydrolyse durch Pankreassaft: E. F., ABDERHALDEN, *H.* **46**, 61. Abbau im Organismus des Hundes: ABDERHALDEN, TERUUCHI, *H.* **47**, 159. Bindung von CO_2 in Gegenwart von Kalkmilch: SIEGFRIED, LIEBERMANN, *H.* **54**, 442.

Inakt. [α-Brom-propionyl]-alanyl-alanine $C_9H_{15}O_4N_2Br = CH_3\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Die beiden diastereoisomeren Formen A und B entstehen nebeneinander aus inaktivem Alaninanhydrid (Syst. No. 3587) in Natronlauge und dl-α-Brom-propionylbromid unter Kühlung mit einer Kältemischung; aus dem Reaktionsprodukt gewinnt man durch Ansäuern und Einengen zunächst die minder lösliche A-Form und durch völliges Eindampfen die löslichere B-Form (E. F., K., *B.* **38**, 2382).

Inakt. [α-Brom-propionyl]-alanyl-alanin A $C_9H_{15}O_4N_2Br = CH_3\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. Nadeln (aus 20 Tln. heißem Wasser). Schmilzt bei 198° bis 200° (korr.) unter Braunfärbung und Aufschäumen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in kaltem Essigester, Aceton und Eisessig, in Äther und Chloroform (E. F., K.).

Inakt. [α-Brom-propionyl]-alanyl-alanin B $C_9H_{15}O_4N_2Br = CH_3\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. Farblose blumenkohlartige Krystallmasse (aus warmem Wasser). F: 131° (korr.) (E. F., K.).

Inakt. [α-Brom-isocapronyl]-alanyl-alanine $C_{12}H_{21}O_4N_2Br = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Die beiden diastereoisomeren Formen A und B entstehen nebeneinander aus inaktivem Alaninanhydrid (Syst. No. 3587) in verd. Alkali und dl-α-Brom-isocapronylchlorid unter Eiskühlung; man trennt sie durch fraktionierte Krystallisation aus Essigester, in dem die A-Form schwerer löslich ist (E. F., K., *B.* **38**, 2379).

Inakt. [α-Brom-isocapronyl]-alanyl-alanin A $C_{12}H_{21}O_4N_2Br = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. Nädelchen (aus Essigester, Wasser oder Aceton). Schmilzt bei 191—193° (korr.) unter Braunfärbung und Zers. 1 g löst sich in ca. 80 ccm heißem Wasser und ca. 35 ccm heißem Essigester. Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, schwer in Äther und Petroläther (E. F., K.).

Inakt. [α-Brom-isocapronyl]-alanyl-alanin B $C_{12}H_{21}O_4N_2Br = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. Schmilzt bei 160—163° (korr.); bei weiterem Erhitzen färbt es sich braun. 1 g löst sich in ca. 25 Tln. kochendem Wasser und in 6 ccm heißem Essigester, leichter als die isomere Verbindung löslich in Aceton und Alkohol, sehr wenig löslich in Äther, unlöslich in Petroläther (E. F., K.).

Inakt. Carbäthoxy-alanyl-alanin-äthylester $C_{11}H_{20}O_5N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf eine wäßr., mit Soda versetzte Lösung des sirupösen, durch Einw. von Alkohol + HCl auf inaktives Alaninanhydrid entstehenden, salzsauren Alanylalaninäthylesters (E. FISCHER, *B.* **35**, 1103). — Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 70° (korr.). Leicht löslich außer in Ligroin.

Inakt. Dialanylalanin $C_9H_{17}O_4N_3 = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Brom-propionyl-alanyl-alanin A (S. 400) und der fünffachen Menge 25%-igen Ammoniaks bei 75° (E. FISCHER, KAUTZSCH, *B.* **38**, 2384). — Nädelchen (aus 6 Tln. heißem Wasser + 6 Vol. absol. Alkohol); enthält ½ Mol. Wasser; wird im Vakuum bei 100° wasserfrei. Schmilzt bei 219° (korr.) unter Schäumen und schwacher Gelbfärbung, erstarrt dann wieder und schmilzt nochmals bei 256—261° (korr.) unter Gasentwicklung und Schwärzung. Sehr wenig löslich in absol. Alkohol, leicht in kaltem Wasser. Die wäßr. Lösung reagiert gegen Lackmus schwach sauer. — Mit Natronlauge und wenig Kupfervitriol entsteht eine ins Violette spielende Blaufärbung.

Inakt. N-Nitroso-[imino-essigsäure-α-propionsäure]-dimethylester $C_7H_{12}O_5N_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Iminoessigsäurepropionsäure-dimethylester (S. 398) durch Einw. von Natriumnitrit in salzsaurer Lösung (STADNIKOW, Ж. **41**, 916; *C.* **1909** II, 1989). Kp_{28}: 180—181°. D_4^{19}: 1,2251; D_4^{15}: 1,2293; $D_4^{6,5}$: 1,2383. n^{19}: 1,4598.

Inakt. N-Nitroso-[imino-essigsäure-α-propionsäure]-diäthylester $C_9H_{16}O_5N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Blaßgelbe Flüssigkeit. Kp_{13}: 168—169°; löslich in Alkohol und Äther (ST., Ж. **39**, 1583; *B.* **40**, 4352; *C.* **1908** I, 1534). D_4^{20}: 1,1409; D_4^{14}: 1,1462; n^{21}: 1,4513 (ST., Ж. **41**, 916; *C.* **1909** II, 1989).

Hochsiedender inakt. N-Nitroso-[α.α'-imino-dipropionsäure]-diäthylester, Nitrosoverbindung des Diäthylesters der inakt. α.α'-**Imino-dipropionsäure A** $C_{10}H_{18}O_5N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CH_3) \cdot N(NO) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Diäthylester der α.α'-Imino-dipropionsäure A (S. 398) durch Einw. von Natriumnitrit in mineralsaurer Lösung (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **39**, 3949; *R. A. L.* [5] **15** II, 594). — Gelbes Öl. Kp_{18}: 177°. Gibt stark die LIEBERMANNsche Reaktion.

Niedrigsiedender inakt. N-Nitroso-[α.α'-imino-dipropionsäure]-diäthylester, Nitrosoverbindung des Diäthylesters der inakt. α.α'-Imino-dipropionsäure B $C_{10}H_{18}O_5N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CH_3) \cdot N(NO) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Gelbes Öl. Kp_{17}: 163—164°. Gibt stark die LIEBERMANNsche Reaktion (C., S., *B.* **39**, 3953; *R. A. L.* [5] **15** II, 597).

Inakt. N-Nitroso-α.α'-imino-dipropionitril A $C_6H_8ON_4 = NC \cdot CH(CH_3) \cdot N(NO) \cdot CH(CH_3) \cdot CN$. *B.* Beim Eintragen von Kaliumnitrit in eine wäßr. mit Salpetersäure versetzte Lösung von α.α'-Imino-dipropionitril A (S. 398) (ERLENMEYER, PASSAVANT, *A.* **200**, 131). — Gelbliches Öl. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Entwicklung von Acetaldehyd und Cyanwasserstoff. — Zeigt mit Phenol und Schwefelsäure die LIEBERMANNsche Reaktion.

Inakt. β-Chlor-α-amino-propionsäure $C_3H_6O_2NCl = H_2N \cdot CH(CH_2Cl) \cdot CO_2H$. *B.* Der Methylester entsteht aus dl-Serinmethylester, Acetylchlorid und PCl_5; man verseift den Ester durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 100° (E. FISCHER, RASKE, *B.* **40**, 3723). — Wetzsteinförmige Krystalle (aus Wasser + Alkohol). Schmilzt gegen 160° (Zers.); leichter löslich in Wasser als linksdrehende β-Chlor-α-amino-propionsäure (S. 385) (E. F., R., *B.* **40**, 3723). — Gibt mit Natriumamalgam in schwefelsaurer Lösung dl-Alanin; liefert mit bei 0° gesättigtem Ammoniak bei 100° dl-α.β-Diamino-propionsäure (S. 406) (E. F., R., *B.* **40**, 3724). Gibt mit Bariumsulfid in Wasser bei 100° im Druckrohr ein öliges Reaktionsprodukt, das in ammoniakalischer Lösung bei der Oxydation mit Luft das inakt. Cystin liefert (E. F., R., *B.* **41**, 895). — Hydrochlorid. Nadeln (aus Methylalkohol + Äther). Schmilzt gegen 172° (Zers.) (E. F., R., *B.* **40**, 3723).

Methylester $C_4H_8O_2NCl = H_2N \cdot CH(CH_2Cl) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* siehe in vorstehendem Artikel. — $C_4H_8O_2NCl + HCl$. Nadeln (aus Methylalkohol). Schmilzt unscharf gegen 134° (Zers.) (E. FISCHER, RASKE, *B.* **40**, 3723).

β-Amino-propionsäure und ihre Abkömmlinge.

3-Amino-propansäure, β-Amino-äthan-α-carbonsäure, β-Amino-propionsäure, β-Alanin $C_3H_7O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Jod-propionsäure mit wäßr. oder alkoh. Ammoniak (HEINTZ, *A.* **156**, 36; MULDER, *B.* **9**, 1903). Man erhitzt Acrylsäureester mit 15%igem alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100—115° und verseift das Reaktionsprodukt durch Kochen mit Barytwasser (WENDER, *G.* **19**, 438). Aus Cyanessigsäure

mit Zink und Schwefelsäure (ENGEL, *B.* **8**, 1597). Aus β-Oximino-propionsäure in Wasser mit Natriumamalgam unter Einleiten von Kohlendioxyd (v. PECHMANN, *A.* **264**, 288). Durch Reduktion von Isoserin (Syst. No. 376) mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (E. FISCHER, LEUCHS, *C.* **1902** I, 762). Entsteht neben wenig 2.4-Dioxo-pyrimidinhexahydrid $H_2C<\frac{CH_2\cdot NH}{CO\cdot NH}>CO$ (Syst. No. 3587) aus Succinamid durch einen großen Überschuß von unterbromigsaurem Kalium bei gewöhnlicher Temp. oder beim Erwärmen mit 2 Mol.-Gew. unterbromigsaurem Kalium (WEIDEL, ROITHNER, *M.* **17**, 183). Bei 2-stdg. Erwärmen von Succinimid mit einer Lösung von Brom in Kalilauge auf 50—60° (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **10**, 5; LENGFELD, STIEGLITZ, *Am.* **15**, 508; HOLM, *Ar.* **242**, 597). Beim Erhitzen von [γ-Nitro-propyl]-phthalimid mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 130—140° (GABRIEL, *B.* **38**, 1692). Bei 6-stdg. Erhitzen von 2 g 2.4-Dioxo-pyrimidinhexahydrid mit 30 g konz. Salzsäure auf 160° (WEI., ROI., *M.* **17**, 178). — Krystalle (aus Wasser). Rhombisch bipyramidal (HEBERDEY, *M.* **17**, 180; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 216). Besitzt einen schwach süßlichen Geschmack (HEINTZ, *A.* **156**, 48; HOLM, *Ar.* **242**, 604). F: 196° (Zers.) (HOO., VAN D., *R.* **10**, 5); schmilzt, rasch erhitzt, bei 206—207° (Zers.) (LE., ST., *Am.* **15**, 508). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in absol. Alkohol (MUL., *B.* **9**, 1904), unlöslich in Äther, Aceton (HOLM, *Ar.* **242**, 604). Elektrische Leitfähigkeit: LEY, *B.* **42**, 372, 374. Reagiert in wäßr. Lösung schwach sauer, in verd.-alkoh. Lösung neutral (HOLM, *Ar.* **242**, 603). — Zerfällt beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt in Ammoniak und Acrylsäure (MUL., *B.* **9**, 1904). Entwickelt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 230° kein Kohlenoxyd (BISTRZYCKI, v. SIEMIRADZKI, *B.* **39**, 56). Wird beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure unter Druck in Ammoniak und Propionsäure zerlegt (KWISDA, *M.* **12**, 422). Das salzsaure Salz geht beim Auflösen in warmem Alkohol in den Äthylester über (WEI., ROI., *M.* **17**, 181). Beim Erhitzen mit Harnstoff auf 215° entsteht 2.4-Dioxo-pyrimidinhexahydrid (WEI., ROI., *M.* **17**, 182). — Abbau im Organismus des Hundes: ABDERHALDEN, SCHITTENHELM, *H.* **51**, 329.

$Cu(C_3H_6O_2N)_2 + 6H_2O$ (WENDER, *G.* **19**, 439; HOLM, *Ar.* **242**, 608). Dunkelblaue Prismen (HEINTZ, *A.* **156**, 48). Löst sich in Alkohol mit tiefblauer Farbe (LEY, *B.* **42**, 368). Die wäßr. Lösung ist beträchtlich hydrolysiert (L.). — $AgC_3H_6O_2N$. Krystalldrusen. F: 130° (HOLM, *Ar.* **242**, 609).

$C_3H_7O_2N + HCl$. Tafeln oder Blättchen. F: 122,5° (LENGFELD, STIEGLITZ, *Am.* **15**, 507). Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther (HOLM, *Ar.* **242**, 606). — $C_3H_7O_2N + HBr$. Nadeln. F: 105—115°. Leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther (HOLM, *Ar.* **242**, 606). — $C_3H_7O_2N + HI$. Nadeln. F: 199°. Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol, unlöslich in Äther. Färbt sich an der Luft braun (HOLM, *Ar.* **242**, 607). — $2C_3H_7O_2N + H_2SO_4$. Prismen. F: 150° (Zers.) (LENGFELD, STIEGLITZ, *Am.* **15**, 509). — $C_3H_7O_2N + HCl + AuCl_3$. Nadeln. F: 144—145°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (HOLM, *Ar.* **242**, 607). — $2C_3H_7O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen (aus salzsäurehaltigem Alkohol) (WEI., ROI., *M.* **17**, 181). Nadeln; F: 210° (Zers.); leicht löslich in Wasser, sehr wenig in absol. Alkohol, unlöslich in Äther (HOLM, *Ar.* **242**, 607).

Vielleicht identisch mit β-Amino-propionsäure ist eine Säure $C_3H_7O_2N$ („Sarkosinsäure"), welche von HERTZ (*Ar.* **208**, 234; *J.* **1876**, 912) aus dem rohen Schellack (Goma de Sonora) isoliert wurde. — Schuppen. F: 195°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol. Die wäßr. Lösung reagiert sauer. — Gibt mit salpetriger Säure Oxypropionsäure. — Das Silbersalz krystallisiert, das Barium- und Calciumsalz nicht.

β-Amino-propionsäure-methylester $C_4H_9O_2N = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht aus β-Amino-propionsäure und methylalkoh. Salzsäure (LENGFELD, STIEGLITZ, *Am.* **15**, 509); man erhält den freien Ester durch Zerlegen des salzsauren Salzes mit Silberoxyd oder mit Natronlauge (FRANCHIMONT, FRIEDMANN, *R.* **25**, 79). — Flüssig. Kp_{15}: 58°; D_4^{16}: 1,03464; löslich in Wasser (FRA., FRI.). Zersetzt sich nach einiger Zeit unter Abscheidung von Krystallen (FRA., FRI.). — $C_4H_9O_2N + HCl$. Schuppen. F: 94—95° (LENGFELD, STIEGLITZ, *Am.* **15**, 509). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (HOLM, *Ar.* **242**, 610). Geht beim Stehen im Exsiccator oder beim Kochen mit Alkohol teilweise in β-Amino-propionsäure über (H.). — $2C_4H_9O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln. F: 192°. In Wasser leichter löslich als das Salz des Äthylesters (H.).

β-Amino-propionsäure-äthylester $C_5H_{11}O_2N = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Amino-propionsäure und Äthylalkohol durch HCl (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **9**, 54; L.,

S., *Am.* **15**, 510; WEIDEL, ROITHNER, *M.* **17**, 181). — $C_5H_{11}O_2N + HCl$. Blättchen (aus absol. Alkohol + absol. Äther). F: 65,5° (L., S.), 69—70° (W., R.). Äußerst leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (W., R.). Geht bei längerem Stehen im Exsiccator oder beim Erwärmen seiner alkoh. Lösung teilweise in β-Amino-propionsäure über (HOLM, *Ar.* **242**, 610). Gibt mit Natriumnitrit β-Oxy-propionsäureester (CURTIUS, MÜLLER, *B.* **37**, 1276). — $2C_5H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln. F: 196° (HOLM, *Ar.* **242**, 609).

β-Amino-propionsäure-amid $C_3H_8ON_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus β-Amino-propionsäure-methylester und methylalkoh. Ammoniak (FRANCHIMONT, FRIEDMANN, *R.* **25**, 80). — Nadeln. F: 41°. Leicht löslich in Wasser, Methylalkohol und Alkohol, schwer in Äther. Zieht aus der Luft Kohlendioxyd an. — Geht beim Stehen in eine zähe Masse über. Entwickelt bei 100° Ammoniak. — $C_3H_8ON_2 + HCl$. F: 149°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol. — Pikrat s. Syst. No. 523. — $2C_3H_8ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Prismen. Zersetzt sich bei 213°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

β-Methylamino-propionsäure $C_4H_9O_2N = CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von β-Jod-propionsäure mit 33%iger Methylaminlösung im geschlossenen Rohr auf 120° (GANSSER, *H.* **61**, 39). — Tafeln mit 1 Mol. Wasser (aus Alkohol). Verliert das Krystallwasser unterhalb 80°. Die wasserhaltige Substanz sintert bei 72° und schmilzt bei 99° bis 100°. Löslich in kaltem Wasser, 10 Tle. lösen sich in 6 Tln. heißem Alkohol.

$Cu(C_4H_8O_2N)_2 + 6H_2O$. Tiefdunkelblaue Prismen. Dissoziiert in wäßr. Lösung.

$C_4H_9O_2N + HCl$. Nadeln (aus Wasser + Alkohol). Sintert von 95° an, schmilzt bei 105°. — $2C_4H_9O_2N + H_2SO_4$. Nadeln (aus Alkohol). Sintert bei 120°, schmilzt klar bei 130°. Leicht löslich in kaltem Wasser, sehr wenig in siedendem Alkohol. — $2C_4H_9O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle (aus Wasser). F: 196° (Zers.). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in absol. Alkohol.

β-Methylamino-propionsäure-äthylester $C_6H_{13}O_2N = CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Methylamino-propionsäure und Alkohol mittels Chlorwasserstoffs (GANSSER, *H.* **61**, 42). — Flüssig. Kp_8: 58°. D^5: 0,9669.

β-Dimethylamino-propionsäure-methylester $C_6H_{13}O_2N = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus β-Jod-propionsäure und Dimethylamin in Benzol (WILLSTÄTTER, *B.* **35**, 609). — Basisch und stechend riechendes Öl. Kp: 154,5°. Löslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen auf 180—185° β-Dimethylamino-propionsäure-methylbetain, Trimethylamin und Acrylsäure.

β-Dimethylamino-propionsäure-hydroxymethylat, Ammoniumbase des β-Dimethylamino-propionsäure-methylbetains $C_6H_{15}O_3N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Carnitin (S. 513) in sodaalkalischer Lösung mit Calciumpermanganat bei 70° (ENGELAND, *B.* **42**, 2461). Das Jodid entsteht bei 6-stdg. Erhitzen einer 33%igen Lösung von Trimethylamin mit β-Jod-propionsäure auf 100° (WEISS, *Ar.* **228**, 190). Das Anhydrid $C_6H_{13}O_2N$ (s. u.) erhält man, wenn man β-Dimethylamino-propionsäure-methylester-jodmethylat mit Silberoxyd behandelt, die filtrierte Lösung auf dem Wasserbade einengt und dann im Vakuum über Schwefelsäure zur Trockne eindampft (WILLSTÄTTER, *B.* **35**, 610). — Salze. $C_6H_{14}O_2N\cdot Cl$. Vierseitige Tafeln (aus wasserhaltigem Alkohol). F: 195—196° (WI.). — $C_6H_{14}O_2N\cdot Cl + AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln oder Blättchen (WE.). Goldgelbe Prismen (WI.). F: 197—198° (WI.). Ziemlich löslich in Wasser (WE.). — $2C_6H_{14}O_2N\cdot Cl + PtCl_4$. Orangerote Krystalle (WE.). Monoklin prismatisch (HÖFINGHOFF, *Ar.* **228**, 190; *J.* **1889**, 1969; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 216).

Anhydrid, β-Dimethylamino-propionsäure-methylbetain $C_6H_{13}O_2N = (CH_3)_3N\cdot CH_2\cdot CH_2$ (O——CO, ringförmig verknüpft). *B.* s. in den beiden vorhergehenden Artikeln. — Prismen mit $1H_2O$ (aus Alkohol und etwas Äther). Wird im Vakuum über Schwefelsäure wasserfrei. Schmilzt wasserfrei bei 126° unter plötzlichem Aufschäumen und zerfällt hierbei unter Bildung von Trimethylamin und Acrylsäure. — Wird beim Erwärmen mit Alkalien in Trimethylamin und Acrylsäure gespalten (WI., *B.* **35**, 610).

β-Dimethylamino-propionsäure-methylester-jodmethylat $C_7H_{16}O_2NI = (CH_3)_3NI\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Methyljodid auf β-Dimethylamino-propionsäure-methylester (WI., *B.* **35**, 610). Aus β-Jod-propionsäure-methylester und Trimethylamin in Methylalkohol (WI.). — Sechsseitige Tafeln (aus Wasser); Prismen (aus Methylalkohol). F: 191—192°. — Wird beim Erwärmen mit Alkalien in Trimethylamin und Acrylsäure gespalten.

β-Dimethylamino-propionsäure-äthylester-chlormethylat $C_8H_{18}O_2NCl = (CH_3)_3NCl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht aus dem β-Dimethylamino-propion-säurechlormethylat

mit salzsäurehaltigem Alkohol auf dem Wasserbade (ENGELAND, *B.* **42**, 2461). — Chloroplatinat $2C_8H_{18}O_2N \cdot Cl + PtCl_4$. Orangerot. Zersetzt sich bei 210—211°. Schwer löslich in Wasser.

β-Diäthylamino-propionsäure $C_7H_{15}O_2N = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Eindampfen von β-Diäthylamino-propionsäure-äthylester mit verd. Salzsäure (FLÜRSCHEIM, *J. pr.* [2] **68**, 350). — Hygroskopische Masse. F: 70—71°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Äther. Zersetzt sich beim Erhitzen auf etwa 160° in Diäthylamin und Acrylsäure.

β-Diäthylamino-propionsäure-äthylester $C_9H_{19}O_2N = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Chlor-propionsäure-äthylester und Diäthylamin (GAULT, *C. r.* **145**, 126; *Bl.* [4] **3**, 376). Beim Kochen von β-Jod-propionsäure-äthylester mit Diäthylamin in Benzol (FLÜRSCHEIM, *J. pr.* [2] **68**, 348). Aus Acrylsäureäthylester beim Kochen mit Diäthylamin (F.). — Flüssig. Kp_{12}: 83—84° (F.); Kp_{14}: 88° (G.); Kp_{753}: 192° (F.). Schwer löslich in Wasser (F.). — Wird durch Natrium und Alkohol zu γ-Diäthylamino-propylalkohol reduziert (G.). Einw. von Natrium in Äther oder Toluol: F., *J. pr.* [2] **68**, 351. — Hydrochlorid. Hygroskopisch (F.).

β-[Carbomethoxy-amino]-propionsäure $C_5H_9O_4N = CH_3 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Verseifung des β-[Carbomethoxy-amino]-propionsäure-methylesters (s. u.) mit Kalkwasser (LENGFELD, STIEGLITZ, *Am.* **15**, 218, 505, 511). Aus β-Amino-propionsäure in Natronlauge mit Chlorameisensäuremethylester (L., ST., *Am.* **15**, 511). — Nadeln (aus Äther). F: 77—77,5°. — $AgC_5H_8O_4N$. Niederschlag. — $Ba(C_5H_8O_4N)_2$. F: 90° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser.

β-[Carbäthoxy-amino]-propionsäure $C_6H_{11}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Verseifung von β-[Carbäthoxy-amino]-propionsäure-methylester (s. u.) mit Kalkwasser (LENGFELD, STIEGLITZ, *Am.* **15**, 513). — Krystalle (aus Chloroform durch Ligroin). F: 59°.

β-Ureido-propionsäure $C_4H_8O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Amino-propionsäure und Kaliumcyanat beim Verdampfen der wäßr. Lösung (LENGFELD, STIEGLITZ, *Am.* **15**, 516). Aus dem β-Ureido-propionsäure-methylester mit Barytwasser (L., ST., *Am.* **15**, 515). Beim Schütteln des Esters $CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ mit Kalkmilch (L., ST., *Am.* **15**, 514). — Krystalle. F: 170—171° (Zers.). Löslich in Wasser; schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in Alkali- und Alkalicarbonat-Lösungen. — Verliert leicht Wasser unter Bildung von 2.4-Dioxo-pyrimidinhexahydrid, so beim Erhitzen auf 160—170° oder beim Eindampfen mit Salzsäure. — $KC_4H_7O_3N_2$. Krystalle. Erweicht bei 80°, schmilzt bei 100°.

β-Guanidino-propionsäure $C_4H_9O_2N_3 = H_2N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Aminopropionsäure und Cyanamid in ammoniakalischer Lösung (MULDER, *B.* **8**, 1266). — Prismen (aus Wasser). F: 205—210° (Zers.) (M.), 206—213° (Zers.) (HOLM, *Ar.* **242**, 614). Sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform (H.). Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 125—130° entsteht 4-Oxo-2-imino-pyrimidinhexahydrid (Syst. No. 3587) (H.). — $C_4H_9O_2N_3 + HCl$. Hygroskopische, flache, an den Ecken abgestumpfte Krystalle. F: 140° (H.). — $C_4H_9O_2N_3 + HCl + aq$. Sehr hygroskopische Nadeln. Verliert bei 130—140° Wasser. Zersetzt sich oberhalb 140° (M., *B.* **9**, 1905). — $C_4H_9O_2N_3 + HCl + AuCl_3$. Platten. F: 130—133°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (H.). — $2C_4H_9O_2N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Krystalle. F: 184°. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther und Chloroform (H.).

β-[Carbomethoxy-amino]-propionsäure-methylester $C_6H_{11}O_4N = CH_3 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Neben der Verbindung $CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ beim Behandeln von Succin-N-bromimid (Syst. No. 3201) mit Natriummethylat (LENGFELD, STIEGLITZ, *Am.* **15**, 215, 504). Aus β-Amino-propionsäure-methylester und Chlorameisensäuremethylester (L., S., *Am.* **15**, 510). — Krystalle. F: 33,5°. Kp_{15}: 140°. Leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin. — Wird von Salzsäure im geschlossenen Rohr bei 120° unter Bildung von β-Amino-propionsäure zerlegt (L., S., *Am.* **15**, 507).

β-[Carbäthoxy-amino]-propionsäure-methylester $C_7H_{13}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus β-Amino-propionsäure-methylester und Chlorameisensäureäthylester (LENGFELD, STIEGLITZ, *Am.* **15**, 513). — Öl, das in einer Kältemischung erstarrt. Schmilzt unterhalb 0°. Kp_{15}: 134—137°.

β-Ureido-propionsäure-methylester $C_5H_{10}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus salzsaurem β-Amino-propionsäure-methylester und Kaliumcyanat beim Eindampfen

der wäßr. Lösung auf dem Wasserbade (L., St., *Am.* **15**, 515). — Nadeln. F: 66,5°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, schwer in Äther, Benzol, Ligroin.

ω-[β-**Carbomethoxy-äthyl]-succinursäure-methylester** $C_{10}H_{16}O_6N_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Neben dem β-[Carbomethoxy-amino]-propionsäure-methylester bei der Einw. von Natriummethylat auf Succin-N-bromimid (Lengfeld, Stieglitz, *Am.* **15**, 215, 504). — Nadeln (aus Äther). F: 65,5°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer in Äther. — Wird von Kalkmilch in Bernsteinsäure, Methylalkohol und β-Ureidopropionsäure gespalten. Bei der Einw. von konz. Salzsäure entstehen Bernsteinsäure und 2,4-Dioxo-pyrimidinhexahydrid.

β-**[Carbomethoxy-amino]-propionsäure-äthylester** $C_7H_{13}O_4N = CH_3\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-[Carbomethoxy-amino]-propionsäure und Alkohol durch HCl (L., St., *Am.* **15**, 512). — Öl, das in einer Kältemischung erstarrt. F: 15,5°. Kp_{14}: 135—137°.

ω-[β-**Carbäthoxy-äthyl]-succinursäure-äthylester** $C_{12}H_{20}O_6N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* In geringer Menge aus Succin-N-bromimid durch $NaO\cdot C_2H_5$ (Swarts, *Am.* **19**, 309). — Krystalle. F: 78°. Leicht löslich in Alkohol.

β-**[Carbomethoxy-amino]-propionsäure-amid** $C_5H_{10}O_3N_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus β-[Carbomethoxy-amino]-propionsäure-methylester und konz. wäßr. Ammoniak bei 55—60° (Lengfeld, Stieglitz, *Am.* **15**, 512). — Tafeln (aus Wasser). Nadeln (aus Chloroform + Ligroin). F: 142,5°.

β-**[Carbomethoxy-amino]-propionsäure-bromamid** $C_5H_9O_3N_2Br = CH_3\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NHBr$. *B.* Aus β-[Carbomethoxyamino]-propionsäure-amid mit Brom und Kalilauge bei —5° (Folin, *Am.* **19**, 335). — Gelbe Krystalle. F: 117—118° (Zers.).

β-**[Carbäthoxy-amino]-propionsäure-amid** $C_6H_{12}O_3N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus β-[Carbäthoxy-amino]-propionsäure-methylester (S. 404) und konz. wäßr. Ammoniak bei 60° (Lengfeld, Stieglitz, *Am.* **15**, 513). — Krystalle (aus Alkohol + Chloroform durch Ligroin). F: 120,5°.

β-**[Methyl-guanyl-amino]-propionsäure,** β-**[Methylguanidino]-propionsäure** $C_5H_{11}O_2N_3 = H_2N\cdot C(:NH)\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Methylamino-propionsäure und Cyanamid in Wasser in Gegenwart von konz. wäßr. Ammoniak (Gansser, *H.* **61**, 43). — Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser bei 105°. F: 201—202° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. — $C_5H_{11}O_2N_3 + HCl$. Sintert bei 150°, schmilzt bei 160°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol. Dissoziiert in wäßr. Lösung. — $2C_5H_{11}O_2N_3 + H_2SO_4$. Nadeln (aus Wasser + Alkohol). Sintert bei 140°, zersetzt sich von 145° an. — $2C_5H_{11}O_2N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. F: 195° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

$\beta.\beta'$-**Imino-dipropionsäure, Diäthylamin-**$\beta.\beta'$-**dicarbonsäure** $C_6H_{11}O_4N = HN(CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Beim Kochen von β-Jod-propionsäure mit Ammoniak, neben β-Amino-propionsäure (Heintz, *A.* **156**, 40; vgl. dagegen Mulder, *B.* **9**, 1904). — Langsam krystallinisch erstarrender Sirup. — $Ag_2C_6H_9O_4N$. Fast unlöslicher Niederschlag. — $Ag_2C_6H_9O_4N + HNO_3 + 1^1/_2 H_2O$. Krystalle. Löslich in Wasser. — $Pb(C_6H_{10}O_4N)_2$. Täfelchen.

α-**Brom-**β-**amino-propionsäure** $C_3H_6O_2NBr = H_2N\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO_2H$. *B.* Man bromiert β-[Phthalyl-amino]-propionsäure und erhitzt die entstandene α-Brom-β-[-phthalyl-amino]-propionsäure mit Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 100° (Gabriel, *B.* **40**, 2648; **41**, 246). — Hydrobromid $C_3H_6O_2NBr + HBr$. Blättchen (aus Alkohol-Äther). Zersetzt sich bei ca. 190°.

Diaminopropionsäuren und ihre Abkömmlinge.

2.2-Diamino-propansäure, $\alpha.\alpha$-**Diamino-äthan-**α-**carbonsäure,** $\alpha.\alpha$-**Diamino-propionsäure** $C_3H_8O_2N_2 = CH_3\cdot C(NH_2)_2\cdot CO_2H$. Derivate dieser Verbindung s. Bd. III, S. 614, 615, 617.

2.3-Diamino-propansäuren, $\alpha.\beta$-**Diamino-äthan-**α-**carbonsäuren,** $\alpha.\beta$-**Diamino-propionsäuren** $C_3H_8O_2N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende*** $\alpha.\beta$-***Diamino-propionsäure*** [von E. Fischer, Jacobs (*B.* **40**, 1066) als d-Diaminopropionsäure, von Neuberg, Ascher (*C.* **1906** II, 1119) als l-Diaminopropionsäure bezeichnet] $C_3H_8O_2N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Man zerlegt die N.N'-

Dibenzoylverbindung der dl-$\alpha.\beta$-Diamino-propionsäure (Syst. No. 923) mittels Chinidins in die optisch aktiven Komponenten und kocht die N.N'-Dibenzoylverbindung der rechtsdrehenden Form mit 17%iger Salzsäure (E. FISCHER, JACOBS, *B.* **40**, 1064, 1066). Aus der dl-$\alpha.\beta$-Diamino-propionsäure durch Zerlegung mittels Camphersulfonsäure (NEUBERG, ASCHER, *C.* **1906** II, 1119). — Die freie Säure ist rechtsdrehend (vgl. E. F., J., *B.* **40**, 1068). — Wird durch salpetrige Säure in l-Glycerinsäure (Bd. III, S. 395) übergeführt (N., A.).

$Cu(C_3H_7O_2N_2)_2 + H_2O$ (N., A.).

$C_3H_8O_2N_2 + HCl$. Krystalle (aus Wasser). Bräunt sich gegen 230°, schmilzt gegen 245° (korr.) (Zers.); löst sich bei 26° in 17,8 Tln. Wasser; $[\alpha]_D^{20}$: +25,09° (0,7215 g Substanz, gelöst in n-Salzsäure zu 7,3135 g) (E. F., J.).

b) ***Linksdrehende α.β-Diamino-propionsäure*** [von E. FISCHER, JACOBS (*B.* **40**, 1068) als l-Diamino-propionsäure, von NEUBERG, ASCHER (*C.* **1906** II, 1119) als d-Diamino-propionsäure bezeichnet] $C_3H_8O_2N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Man zerlegt die N.N'-Dibenzoylverbindung der dl-$\alpha.\beta$-Diamino-propionsäure mittels Chinidins in die optisch aktiven Komponenten, entfernt das zunächst sich ausscheidende Chinidinsalz der Dibenzoylverbindung der rechtsdrehenden $\alpha.\beta$-Diamino-propionsäure, gewinnt aus den Mutterlaugen die Dibenzoylverbindung der linksdrehenden $\alpha.\beta$-Diamino-propionsäure und verseift sie nach der Reinigung über das Chininsalz durch Kochen mit 17%iger Salzsäure (E. F., J., *B.* **40**, 1068). — Die freie Säure ist linksdrehend. — $C_3H_8O_2N_2 + HCl$. Eigenschaften wie beim Salz der rechtsdrehenden Form. $[\alpha]_D^{20}$: −24,98° (1,3047 g Substanz, gelöst in n-Salzsäure zu 13,0512 g).

c) ***dl-α.β-Diamino-propionsäure*** $C_3H_8O_2N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von $\alpha.\beta$-Dibrom-propionsäure (Bd. II, S. 258) mit etwa 37%igem wäßr. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100—110° (KLEBS, *H.* **19**, 314; vgl. WINTERSTEIN, KÜNG, *H.* **59**, 146). Beim Erhitzen von $\alpha.\beta$-Dibrom-propionsäure mit konz. Ammoniak und Ammoniumcarbonat im geschlossenen Rohr auf 120° (NEUBERG, SILBERMANN, *B.* **37**, 341; vgl. W., KÜNG, *H.* **59**, 147). Aus der salzsauren dl-β-Chlor-α-amino-propionsäure (S. 401) durch hochkonzentriertes wäßr. Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 100° (E. FISCHER, RASKE, *B.* **40**, 3724). Durch Erhitzen von Tetrahydroharnsäure (Syst. No. 3774) mit Barytwasser auf 150° (TAFEL, *B.* **34**, 1182). — Strahlige Krystallmasse. Nimmt aus der Luft Feuchtigkeit und Kohlensäure auf (KL.). Beginnt bei 97°, zu schmelzen, und ist zwischen 110° und 120° vollständig verflüssigt (KL.). Löst sich in Wasser mit stark alkal. Reaktion (KL.). Unlöslich in Alkohol und Äther (KL.). Läßt sich mittels Camphersulfonsäure in die aktiven Formen zerlegen (NEU., ASCHER, *C.* **1906** II, 1119). — Bei der trocknen Destillation entsteht Äthylendiamin (NEU., NEIMANN, *H.* **45**, 120). Einw. des elektrischen Gleichstromes: NEUBERG, *Bio. Z.* **17**, 291. Wird durch Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Ferrosulfat zu Aminoacetaldehyd, NH_3 und CO_2 oxydiert (NEU., *Bio. Z.* **20**, 535). Läßt man 1 Mol.-Gew. Silbernitrit auf das salzsaure oder bromwasserstoffsaure Salz der $\alpha.\beta$-Diaminopropionsäure einwirken, so erhält man Isoserin $H_2N\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ (ELLINGER, *B.* **37**, 336; NEU., S., *B.* **37**, 343). Durch überschüssige salpetrige Säure läßt sich Diaminopropionsäure in dl-Glycerinsäure verwandeln (KL.). — Geht im Tierkörper in dl-Glycerinsäure über (P. MAYER, *H.* **42**, 63).

$Cu(C_3H_7O_2N_2)_2 + 4H_2O$. Violettblaue Krystalle (aus Alkohol). 1 Tl. wasserhaltiges Salz löst sich bei 17° in 12,17 Tln. Wasser (KL.). — $Hg(C_3H_7O_2N_2)_2 + 4H_2O$. Krystalle. 1 Tl. wasserhaltiges Salz löst sich bei 17° in 1,19 Tln. Wasser (KL.).

$C_3H_8O_2N_2 + HCl$. Nadeln und Blättchen. F: 225° (Zers.). 1 Tl. löst sich bei 20° in 11,57 Tln. Wasser. Unlöslich in Alkohol (KL.). — $C_3H_8O_2N_2 + HBr$. Nadeln oder Blättchen. F: 228—230° (Zers.). 1 Tl. löst sich bei 20° in 125 Tln. Wasser. Unlöslich in Alkohol (KL.). — $2C_3H_8O_2N_2 + H_2SO_4 + \frac{1}{2}H_2O$ (KL.). Sechsseitige Blätter (aus Wasser). Zersetzt sich bei 233—234° (T.). 1 Tl. löst sich bei 20° in etwa 31 Tln. Wasser (T.). Unlöslich in Alkohol (KL.). — $C_3H_8O_2N_2 + HNO_3$. Blätter (aus Wasser + Alkohol). Färbt sich gegen 190° gelblich und schmilzt bei 191—193° unter heftiger Gasentwicklung (T.). — Acetat $C_3H_8O_2N_2 + C_2H_4O_2$. Täfelchen. F: 110—112° (KL.). — Oxalat $2C_3H_8O_2N_2 + C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Nädelchen. F: 175—178° (Zers.). 1 Tl. des wasserhaltigen Salzes löst sich bei 17° in 139,7 Tln. Wasser (KL.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — $2C_3H_8O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Gelbe würfelförmige Krystalle (KL.).

$\alpha.\beta$-Diamino-propionsäure-methylester $C_4H_{10}O_2N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht aus der salzsauren oder bromwasserstoffsauren $\alpha.\beta$-Diamino-propionsäure in Methylalkohol mittels Chlorwasserstoffs; man zerlegt es durch Natrium-methylat in Methylalkohol (E. FISCHER, SUZUKI, *C.* **1905** I, 354; *B.* **38**, 4175). — Alkalisch

reagierender Sirup. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Äther. — Geht beim Erhitzen auf 100° oder bei mehrtägigem Stehen in Diaminopropionyl-diaminopropionsäure-methylester (s. u.) über. — $C_4H_{10}O_2N_2 + 2\,HCl$. Krystalle. Schmilzt unscharf gegen 166° (korr.) unter Zers. Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Methylalkohol, sehr wenig in Alkohol, fast unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol.

α.β-Diamino-propionsäure-äthylester $C_5H_{12}O_2N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von salzsaurer α.β-Diamino-propionsäure mit 3%iger alkoh. Salzsäure (CURTIUS, MÜLLER, *B.* **37**, 1278). — $C_5H_{12}O_2N_2 + 2\,HCl$. Krystalle. F: 142—144° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. Bei der Einw. von Natriumnitrit entsteht β-Oxy-α-diazo-propionsäure-äthylester (Syst. No. 3690).

β-Amino-α-methylamino-propionsäure $C_4H_{10}O_2N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Desoxytheobromin (Syst. No. 4112) mit Barytwasser (TAFEL, FRANKLAND, *B.* **42**, 3140). — Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser + Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei etwa 160° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_4H_{10}O_2N_2 + HCl$. Tafelförmige rhombische (HEIMBACHER, KRAUS, *B.* **42**, 3141) Krystalle. F: 210—212° (Zers.). Löslich in 3,2 Tln. Wasser von 19°; unlöslich in Alkohol und Äther. — $C_4H_{10}O_2N_2 + 2\,HCl$. Krystalle. F: 190—192° (Zers.). Geht beim Erwärmen mit Wasser in das Monohydrochlorid über. — $C_4H_{10}O_2N_2 + H_2SO_4$. Tetraeder. Zersetzt sich, rasch erhitzt, bei 185—188°. Löslich in ca. 1,6 Tln. Wasser von 18°; unlöslich in Alkohol und Äther. — $C_4H_{10}O_2N_2 + HNO_3$. Prismen (aus Wasser). F: ca. 185° (Zers.).

β-Amino-α-methylamino-propionsäure-äthylester $C_6H_{14}O_2N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht, wenn man das Hydrochlorid der β-Amino-α-methylamino-propionsäure mit alkoh. Salzsäure unter Einleiten von HCl kocht (T., F., *B.* **42**, 3142). — $C_6H_{14}O_2N_2 + 2\,HCl$. F: ca. 176° (Zers.).

α.β-Bis-methylamino-propionsäure $C_5H_{12}O_2N_2 = CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Desoxykaffein (Syst. No. 4112) mit Barytwasser auf 80° (TAFEL, FRANKLAND, *B.* **42**, 3144). — $C_5H_{12}O_2N_2 + HCl$. Prismen (aus Wasser + Methylalkohol). F: ca. 180° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser.

α.β-Bis-methylamino-propionsäure-äthylester $C_7H_{16}O_2N_2 = CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen einer wäßr. Lösung der α.β-Bis-methylamino-propionsäure mit alkoh. Salzsäure (TAFEL, FRANKLAND, *B.* **42**, 3145). — $C_7H_{16}O_2N_2 + 2\,HCl$. Krystalle. Schmilzt zwischen 120° und 125°, erstarrt dann wieder und schmilzt schließlich bei ca. 180° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser.

α-Amino-β-guanidino-propionsäure $C_4H_{10}O_2N_4 = H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α.β-Diamino-propionsäure und Cyanamid in Wasser (WINTERSTEIN, KÜNG, *H.* **59**, 151). — Verhält sich ähnlich dem Arginin. — $C_4H_{10}O_2N_4 + 2\,HCl$. Prismen. Sintert bei 175°. Zersetzt sich bei 180—181°. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

Diaminopropionyl-diaminopropionsäure, „Diaminopropionsäure-dipeptid" $C_6H_{14}O_3N_4 = H_2N\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ oder $H_2N\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot NH_2)\cdot CO_2H$ oder Gemisch dieser beiden Strukturisomeren, von denen ein jedes noch ein Gemisch zweier Diastereoisomeren sein kann (vgl. E. FISCHER, SUZUKI, *B.* **38**, 4173). *B.* Man verseift den rohen Methylester des Diaminopropionsäuredipeptids (s. u.) mit wäßr. Natronlauge bei gewöhnlicher Temp. (E. F., S., *B.* **38**, 4178). — Zäher Gummi. Sehr leicht löslich in Wasser. Reagiert stark alkalisch. — Das salzsaure Salz wird beim Erhitzen mit 20%iger Salzsäure unter Bildung von α.β-Diamino-propionsäure gespalten. Zeigt die Biuretfärbung. — $C_6H_{14}O_3N_4 + 2\,HCl$. Krystallinische Masse. Zersetzt sich oberhalb 250°. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser; unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

Diaminopropionyl-diaminopropionsäure-methylester, „Diaminopropionsäure-dipeptid-methylester" $C_7H_{16}O_3N_4 = H_2N\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$ oder $H_2N\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot NH_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus α.β-Diamino-propionsäure-methylester bei gewöhnlicher Temp. oder bei 1-stdg. Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 100° (E. FISCHER, SUZUKI, *C.* **1905 I**, 354; *B.* **38**, 4176). — Weiße amorphe Masse, die an der Luft zerfließt. — $C_7H_{16}O_3N_4 + 2\,HCl$. Weißes amorphes Pulver. Sintert gegen 90°, bläht sich gegen 135° stark auf. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Methylalkohol und Alkohol, fast unlöslich in Äther. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

β-Amino-α-[N-nitroso-N-methyl-amino]-propionsäure $C_4H_9O_3N_3 = H_2N\cdot CH_2\cdot CH[N(CH_3)\cdot NO]\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Monohydrochlorid der β-Amino-α-methylamino-propionsäure in Wasser mit 1 Mol.-Gew. Silbernitrit (TAFEL, FRANKLAND, *B.* **42**, 3142). — Tetraeder (aus Wasser). Zersetzt sich bei 210—212° nach vorangegangener Schwärzung. Leicht löslich in Wasser. — Gibt mit verd. Salzsäure auf dem Wasserbade das Bishydrochlorid der β-Amino-α-methylamino-propionsäure.

Niedrigschmelzendes N-Nitrosoderivat der α.β-Bis-methylamino-propionsäure $C_5H_{11}O_3N_3$ = $CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH[N(NO) \cdot CH_3] \cdot CO_2H$ oder $CH_3 \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Neben dem hochschmelzenden Isomeren (s. u.) aus dem Monohydrochlorid der α.β-Bis-methylamino-propionsäure in Wasser mit Silbernitrit (TAFEL, FRANKLAND, *B.* **42**, 3145). — Nadeln (aus Wasser). F: 186°.

Hochschmelzendes N-Nitrosoderivat der α.β-Bis-methylamino-propionsäure $C_5H_{11}O_3N_3$ = $CH_3 \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ oder $CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH[N(NO) \cdot CH_3] \cdot CO_2H$. *B.* Neben dem niedrigschmelzenden Isomeren (s. o.) aus dem Monohydrochlorid der α.β-Bis-methylamino-propionsäure in Wasser mit Silbernitrit (TAFEL, FRANKLAND, *B.* **42**, 3145). — Rechtwinklige Tafeln. F: 270° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

4. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_4H_8O_2$.

1. *Aminoderivate der Butansäure* $C_4H_8O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

2-Amino-butansäuren-(1), α-Amino-propan-α-carbonsäuren, α-Amino-buttersäuren $C_4H_9O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende α-Amino-buttersäure, d-α-Amino-buttersäure*** $C_4H_9O_2N$ = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Das Benzoylderivat erhält man durch Spaltung des Benzoylderivates von inakt. α-Amino-buttersäure mittels Morphins; man kocht dasselbe 6 Stdn. mit 5 Tln. 10%iger Salzsäure (E. FISCHER, MOUNEYRAT, *B.* **33**, 2390). — Blättchen (aus Wasser + Alkohol). Schmilzt im geschlossenen Röhrchen gegen 303° (korr.). $[\alpha]_D^{20}$: +8,0° (in wäßr. Lösung; p = 5,406). — $C_4H_9O_2N + HCl$. Nadeln (aus alkoh. Salzsäure + Äther). Sehr leicht löslich in Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: +14,51° (in wäßr. Lösung; p = 4,97).

b) ***Linksdrehende α-Amino-buttersäure, l-α-Amino-buttersäure*** $C_4H_9O_2N$ = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Das Benzoylderivat erhält man durch Spaltung des Benzoylderivates von inakt. α-Amino-buttersäure mittels Brucins; man kocht 6 Stdn. mit 5 Tln. 10%iger Salzsäure (E. F., M., *B.* **33**, 2393). — $[\alpha]_D^{20}$: —7,92° (in wäßr. Lösung; p = 5,31). — Hydrochlorid. $[\alpha]_D^{20}$: —14,34° (in wäßr. Lösung; p = 4,77).

c) ***Inaktive α-Amino-buttersäure, dl-α-Amino-buttersäure*** $C_4H_9O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von α-Brom-buttersäure mit wäßr. oder alkoh. Ammoniak (SCHNEIDER, *Ann. d. Physik* **114**, 627; *A. Spl.* **2**, 71 Anm.; FRIEDEL, MACHUCA, *C. r.* **54**, 221; *A. Spl.* **2**, 73). Beim Erhitzen von α-Amino-propan-α.α-dicarbonsäure auf 125° (LUTZ, *B.* **35**, 2553). — *Darst.* Man trägt 100 g α-Brom-buttersäure unter guter Kühlung in 400 g bei 0° gesättigtes wäßr. Ammoniak ein, erhitzt die Lösung 6 Stdn. in geschlossenen Röhren auf 100°, dampft dann bis zur beginnenden Krystallisation ein, versetzt die Lösung hierauf mit dem 5-fachen Vol. 95%igem Alkohol und läßt 2 Stdn. zur Krystallisation stehen (E. FISCHER, MOUNEYRAT, *B.* **33**, 2388). Durch Einw. von Kaliumcyanid und Ammoniumchlorid auf Propionaldehyd und Verseifung des Reaktionsproduktes (ZELINSKY, STADNIKOW, *B.* **41**, 2062; *C.* **1908** II, 1420). — Blättchen (aus 4 Tln. Wasser + Alkohol). Schmilzt, im geschlossenen Röhrchen rasch erhitzt, unter Gasentwicklung gegen 307° (korr.) (E. F., MOU.), langsam erhitzt unter Zers. bei 285° (Z., ST.). Sublimiert zum Teil unzersetzt (SCH.). Löslich in ca. 3,5 Tln. kaltem Wasser und in ca. 550 Tln. siedendem Alkohol, unlöslich in Äther (SCH.). — Schmeckt süß (SCH.; FR., MA.; E. F., *B.* **35**, 2663 Anm.). Wird im Tierkörper vollständig resorbiert (FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **11**, 155). Bei der Zers. durch Bacillus putrificus entsteht Buttersäure (BRASCH, *Bio. Z.* **22**, 408). — $Cu(C_4H_8O_2N)_2$ (Z., ST.). Blaue Krystalle. Sehr schwer löslich in heißem Wasser (HEINTZ, *A.* **198**, 65). — $AgC_4H_8O_2N$. Säulen (SCH.). — $Pb(C_4H_8O_2N)_2 + Pb(OH)_2$. Krystallinisches Pulver. In Wasser schwer löslich (SCH.). — $C_4H_9O_2N + HCl$. Spießige Krystalle. In Wasser und Alkohol leicht löslich (SCH.) — $C_4H_9O_2N + HNO_3$. Nadeln. In Wasser und Alkohol leicht löslich (SCH.).

α-Amino-buttersäure-methylester $C_5H_{11}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus α-Amino-buttersäure durch Behandlung mit 3%iger methylalkoholischer Salzsäure (CURTIUS, MÜLLER, *B.* **37**, 1274). — $C_5H_{11}O_2N + HCl$. F: 139°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

α-Amino-buttersäure-äthylester $C_6H_{13}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht durch Einleiten von HCl in eine alkoh. Suspension von α-Aminobuttersäure (E. FISCHER, *B.* **34**, 443). Der Ester bildet sich in geringer Menge durch Reduktion von α-Nitroso-buttersäure-äthylester mit Natriumamalgam in Wasser (J. SCHMIDT, WIDMANN, *B.* **42**, 1896). — Öl. Kp_{11}: 61,5°; $D^{12,5}$: 0,9655. Ziemlich leicht löslich in Wasser, mit anderen Solventien in jedem Verhältnis mischbar (E. F.). — Das Hydrochlorid liefert mit $NaNO_2$ in Wasser α-Diazo-buttersäure-äthylester (Syst. No. 3642) (CURTIUS, MÜLLER, *B.* **37**, 1274). Es gibt mit Acetaldehyd und Kaliumcyanid ein Reaktionsprodukt, das beim

Verseifen mit Salzsäure ein Gemisch der festen und der flüssigen α.α'-Imino-propionsäure-buttersäure (S. 411) liefert (STADNIKOW, *B.* **40**, 4354; *C.* **1908** I, 1534). — $C_6H_{13}O_2N$ + HCl. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 130,5°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (C., M.; vgl. E. F.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

α-Amino-buttersäure-chlorid C_4H_8ONCl = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COCl$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht aus α-Amino-buttersäure in Acetylchlorid mittels PCl_5 (E. FISCHER, *B.* **38**, 619). — C_4H_8ONCl + HCl. Krystalle.

α-Amino-buttersäure-amid $C_4H_{10}ON_2$ = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus α-Amino-buttersäure-äthylester und überschüssigem verflüssigtem Ammoniak (KÖNIGS, MYLO, *B.* **41**, 4434). — Prismen (aus Benzol). F: 74—75° (korr.). Leicht löslich in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln, außer in kaltem Benzol, Äther, Ligroin, Petroläther. Reagiert alkalisch. — Beständig gegen Wasser. Schmeckt schwach bitter. Wird aus wäßr. Lösung durch $HgCl_2$ und Phosphorwolframsäure gefällt. Gibt eine ins Violette spielende Biuretreaktion.

[α-Amino-butyryl]-glycin $C_6H_{12}O_3N_2$ = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* [α-Brom-butyryl]-glycin wird mit der 5-fachen Menge 25 %igem wäßr. Ammoniak übergossen und bei gewöhnlicher Temp. 5—6 Tage aufbewahrt (E. FISCHER, RASKE, *A.* **340**, 182). — Krystallinisches Pulver. Bräunt sich gegen 200°, schmilzt gegen 220° (korr.) unter Übergang in das Anhydrid (3.6-Dioxo-2-äthyl-piperazin) (Syst. No. 3587). Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in den übrigen indifferenten Lösungsmitteln. — Die wäßr. Lösung löst Kupferoxyd mit dunkelblauer Farbe. — Kupfersalz. Löst sich sehr leicht in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und wird aus der alkoh. Lösung durch Äther gefällt.

α-Amino-buttersäure-nitril $C_4H_8N_2$ = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CN$. *B.* Aus Propionaldehyd mit Kaliumcyanid und Ammoniumchlorid (ZELINSKY, STADNIKOW, *B.* **41**, 2062; *C.* **1908** II, 1420). — Das salzsaure Salz gibt mit Acetaldehyd und Kaliumcyanid ein Reaktionsprodukt, das beim Verseifen mit Salzsäure ein Gemisch der festen und der flüssigen α.α'-Imino-propionsäure-buttersäure (S. 411) liefert (ST., *B.* **40**, 4353; *C.* **1908** I, 1534).

α-Methylamino-buttersäure $C_5H_{11}O_2N$ = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Bei Behandlung von α-Brom-buttersäure mit wäßr. Methylaminlösung (DUVILLIER, *C. r.* **88**, 425; *A. ch.* [5] **20**, 188; FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **11**, 167). — Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser oder wäßr. Alkohol), die bei 110° wasserfrei werden (GANSSER, *H.* **61**, 47). Beginnt bei 280°, langsam zu sublimieren; die Sublimation ist bei 290—292° unter Hinterlassung eines gelblichen Öles beendet (G.; vgl. D.). Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther (D.). — Schmeckt schwach süß (D.). Resorption im Tierkörper: F. — $Cu(C_5H_{10}O_2N)_2$ + 2 H_2O. Blaue Krystalle. Löslich in Alkohol (D.). — $Hg(C_5H_{10}O_2N)_2$. Oktaedrische Krystalle. Schmilzt nicht bis 260° (G.). — $C_5H_{11}O_2N$ + HCl. Undeutliche Krystalle. Schmilzt unter Entwicklung von HCl bei 150°. Unlöslich in Äther, löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser (D.). — 2 $C_5H_{11}O_2N$ + H_2SO_4. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 199—200°. Sehr leicht löslich in Wasser (G.). — $C_5H_{11}O_2N$ + HCl + $AuCl_3$ + H_2O. Gelbe Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (D.). — 2 $C_5H_{11}O_2N$ + 2 HCl + $PtCl_4$ (im Vakuum über H_2SO_4). Orangerote Krystalle. Sintert bei 141°, wird gegen 150° dünnflüssig, schäumt bei 180° auf und zersetzt sich bei 210° (G.). Äußerst löslich in Wasser und Alkohol (D.). — 2 $C_5H_{11}O_2N$ + 2 HCl + $PtCl_4$ + 4 H_2O. Orangegelbe prismatische Krystalle. Sintert zwischen 65° und 70°, schmilzt bei 72° zu einer klaren Flüssigkeit, die bei 120° aufkocht und sich bei 210° zersetzt (G.). — 2 $C_5H_{11}O_2N$ + 2 HCl + $PtCl_4$ + 5 H_2O. Krystalle (aus Wasser bei 0°). Schmilzt unterhalb 100° (D.).

α-Methylamino-buttersäure-äthylester $C_7H_{15}O_2N$ = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus α-Methylamino-buttersäure und Alkohol mittels Chlorwasserstoffs (GANSSER, *H.* **61**, 50). — Flüssig. Kp_8: 51—52°. $D^{10,8}$: 0,9348.

α-Dimethylamino-buttersäure $C_6H_{13}O_2N$ = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot CO_2H$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. α-Brom-buttersäure und 3 Mol.-Gew. Dimethylamin in konz. wäßr. Lösung; man reinigt die Säure über das Kupfersalz (DUVILLIER, *Bl.* [3] **35**, 156). — Sehr hygroskopische Nadeln. F: 179° (FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **11**, 196). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (D.). — Verhalten im Tierkörper: F. — $Cu(C_6H_{12}O_2N)_2$. Krystalle (aus Aceton) (F.). — $Cu(C_6H_{12}O_2N)_2$ + 2 H_2O. Dunkelblaue Blättchen. Verliert das Krystallwasser erst oberhalb 100°. Löslich bei 13° in 3,45 Tln. Wasser, bei 14° in 2,07 Tln. Alkohol. Wird in warmer wäßr. Lösung zum Teil reduziert (D.). — $C_6H_{13}O_2N$ + HCl. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (D.). — $C_6H_{13}O_2N$ + HCl + $AuCl_3$. Blättchen. Löslich bei 18° in 17,93 Tln. Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwer in absol. Äther (D.). — 2 $C_6H_{13}O_2N$ + 2 HCl + $PtCl_4$. Dunkelorangerote Krystalle (aus Wasser). Löslich bei 12° in 0,85 Tln. Wasser, leicht löslich in Alkohol (D.).

α-Dimethylamino-buttersäure-hydroxymethylat, Ammoniumbase des α-Dimethylamino-buttersäure-methylbetains $C_7H_{17}O_3N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH[N(CH_3)_3(OH)] \cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt α-Brom-buttersäure-äthylester mit alkoh. Trimethylaminlösung 12 Stdn. auf 100° und verseift das Reaktionsprodukt mit Barytwasser; fällt man das Barium mit Schwefelsäure genau aus, behandelt die Lösung mit Silberoxyd und dampft ein, so krystallisiert α-Dimethylamino-buttersäure-methylbetain $C_7H_{15}O_2N$ (s. u.) aus (DUVILLIER, *C. r.* **104**, 1520; *J.* **1887**, 1651). — Chloroplatinat $2C_7H_{16}O_2N \cdot Cl + PtCl_4 + H_2O$. Orangefarbene Prismen. Kaum löslich in Alkohol.

Anhydrid, α-Dimethylamino-buttersäure-methylbetain $C_7H_{15}O_2N$ = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot N(CH_3)_3$ / $CO \cdot O$ (CH und N über CO·O verbunden). *B.* siehe in vorstehendem Artikel. — Krystalle mit 1 H_2O (aus Alkohol); wird bei 120° wasserfrei (D.). Ungemein löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, unlöslich in Äther. Schmeckt bitter.

α-Äthylamino-buttersäure $C_6H_{13}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Brom-buttersäure mit einer sehr konz. wäßr. Äthylaminlösung (DUVILLIER, *C. r.* **88**, 426; *A. ch.* [5] **20**, 196). — Blättchen (aus Alkohol). Hat erst schwach süßen, dann leicht bitteren Geschmack. Sublimiert bei starkem Erhitzen unter Entwicklung von Ammoniak. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther. — $Cu(C_6H_{12}O_2N)_2 + 2H_2O$. Dunkelblaue Blättchen. Wenig löslich in kaltem Wasser. — $C_6H_{13}O_2N + HCl$. Undeutliche, sehr zerfließliche Krystalle. — $2C_6H_{13}O_2N + H_2SO_4$. Nadeln. Ziemlich löslich in absol. Alkohol, sehr leicht in Wasser. — $2C_6H_{13}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

α-Diäthylamino-buttersäure $C_8H_{17}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH[N(C_2H_5)_2] \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Brom-buttersäure und einer konz. wäßr. Diäthylaminlösung (DUVILLIER, *C. r.* **100**, 860). Aus α-Amino-buttersäure, Äthyljodid und alkoh. Kalilauge (D., *Bl.* [3] **3**, 504). Man reinigt die Verbindung über ihr Kupfersalz (D.). — Zerfließliche Nadeln. F: 135°. Sublimierbar. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, sehr wenig in Äther. — $Cu(C_8H_{16}O_2N)_2$. Tiefviolette Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

α-Propylamino-buttersäure-nitril, α-Cyan-dipropylamin $C_7H_{14}N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CN$. *B.* Aus Propyliden-propylamin und HCN (HENRY, DEWAEL, *C.* **1904 II**, 945). — Flüssig. Kp: 176—177°.

α-[α-Brom-butyryl-amino]-buttersäuren $C_8H_{14}O_3NBr = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Die beiden diastereoisomeren Formen A und B entstehen nebeneinander aus α-Brom-butyrylchlorid und α-Amino-buttersäure in Natronlauge; beim Ansäuern des Reaktionsgemisches fällt hauptsächlich die A-Form aus, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser rein ist; durch Eindampfen der Mutterlauge unter stark vermindertem Druck zur Trockne, Extraktion mit Äther, Verdampfen der ätherischen Lösung und Behandlung des Rückstandes mit Petroläther wird hauptsächlich die B-Form erhalten; zur Reinigung wird diese bei 40° mit soviel Benzol behandelt, daß etwa $^1/_{10}$ ungelöst bleibt; beim Abkühlen fallen weitere Mengen der A-Form aus; aus dem konz. Filtrat krystallisiert die B-Form, die nochmals demselben Reinigungsverfahren unterworfen wird (E. FISCHER, RASKE, *A.* **340**, 184).

α-[α-Brom-butyryl-amino]-buttersäure A $C_8H_{14}O_3NBr = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. Nadeln (aus Wasser). F: 133° (korr.); leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester, sehr wenig in heißem Benzol, fast unlöslich in Petroläther (E. F., R.).

α-[α-Brom-butyryl-amino]-buttersäure B $C_8H_{14}O_3NBr = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. Nadeln (aus Benzol). F: 95° (korr.); leichter löslich in Wasser und in Benzol als die A-Form (E. F., R.).

α-Ureido-buttersäure, C-Äthyl-hydantoinsäure $C_5H_{10}O_3N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt α-Brom-buttersäure-äthylester mit alkoh. 3-n-Ammoniak unter Druck auf 100°, dampft wiederholt mit Barytwasser ein, entfernt das Barium durch CO_2, versetzt das Filtrat mit Kaliumcyanat, dampft am nächsten Tage ein und versetzt die Lösung unter Kühlung mit Salzsäure (GABRIEL, *A.* **348**, 83). — Prismen (aus Wasser). F: 177° (Schäumen). — Geht beim Lösen in heißem Wasser größtenteils in das entsprechende Äthylhydantoin (Syst. No. 3587) über.

α-Guanidino-buttersäure $C_5H_{11}O_2N_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH[NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2] \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Amino-buttersäure, Cyanamid und etwas Ammoniak (DUVILLIER, *C. r.* **91**, 171; *J.* **1880**, 420). Aus α-Brom-buttersäure und einer wäßr. Guanidinlösung bei 60° (RAMSAY, *B.* **41**, 4389). — Nadeln oder rechteckige Prismen (aus Wasser). Bräunt sich beim raschen Erhitzen gegen 240° (korr.), schmilzt unter starkem Schäumen gegen 243—245° (korr.) (R.). Fast unlöslich in Alkohol und Äther (R.), schwer löslich in kaltem Wasser (D.). Leicht löslich in verd. Säuren und Alkalien (R.). — Geht beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in die

Verbindung $\begin{matrix}CH_3\cdot CH_2\cdot CH\cdot NH\cdot C(:NH)\\ OC\text{———}NH\end{matrix}$ (Syst. No. 3587) über (D.). — Sulfat. Sechseckige Krystalle. Zersetzt sich gegen 165—168° (korr.) (R.). — Nitrat. Rechteckige Prismen. Zersetzt sich gegen 162° (korr.) unter starkem Schäumen (R.).

α-[Carbäthoxy-amino]-buttersäure-amid $C_7H_{14}O_3N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus α-Amino-buttersäure-amid und Chlorameisensäureäthylester in Gegenwart von Soda (Königs, Mylo, *B.* **41**, 4434). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt nach vorherigem Sintern bei 115—116° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, heißem Wasser, löslich bei Zimmertemperatur in ca. 20 Tln. Wasser. — Gibt mit $n/_2$-Natronlauge Äthylhydantoin.

Imino-essigsäure-α-buttersäure-diäthylester, Methylpropylamin-α.α'-dicarbonsäure-diäthylester $C_{10}H_{19}O_4N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Flüssig. Kp_{14}: 132°; D_4^{20}: 1,0353; n^{20}: 1,4360 (Stadnikow, Ж. **41**, 913; *C.* **1909** II, 1988).

α.α'-Imino-propionsäure-buttersäuren, Äthylpropylamin-α.α'-dicarbonsäuren $C_7H_{13}O_4N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH[NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H]\cdot CO_2H$. *B.* Die beiden Diastereoisomeren (feste Form und flüssige Form) entstehen nebeneinander durch Einw. von Acetaldehyd und Kaliumcyanid auf das salzsaure Nitril bezw. den salzsauren Äthylester der α-Amino-buttersäure und Verseifung des Reaktionsproduktes mit Salzsäure; in dem dickflüssigen Gemisch der Diastereoisomeren bewirkt die Behandlung mit siedendem absol. Alkohol eine Trennung in die feste und die flüssige Form (Stadnikow, *B.* **40**, 4353; *C.* **1908** I, 1534).

a) Feste α.α'-Imino-propionsäure-buttersäure, feste Äthylpropylamin-α.α'-dicarbonsäure $C_7H_{13}O_4N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH[NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H]\cdot CO_2H$. Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 222—223° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol, Aceton, Äther, Essigester. Verhält sich gegen Natronlauge wie eine einbasische Säure (St.). — $CuC_7H_{11}O_4N$. Hellblaue Platten. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol, Methylalkohol und Aceton.

b) Flüssige α.α'-Imino-propionsäure-buttersäure, flüssige Äthylpropylamin-α.α'-dicarbonsäure $C_7H_{13}O_4N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH[NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H]\cdot CO_2H$. Dickflüssiges Öl. Leicht löslich in Wasser, löslich in kaltem absol. Alkohol, unlöslich in Äther (St.). — $CuC_7H_{11}O_4N + 2H_2O$. Hellblaue Krystalle. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aceton. — $NiC_7H_{11}O_4N + 3H_2O$. Leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aceton.

Diäthylester der flüssigen α.α'-Imino-propionsäure-buttersäure $C_{11}H_{21}O_4N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH[NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der flüssigen α.α'-Imino-propionsäure-buttersäure mit Alkohol und Chlorwasserstoff (Stadnikow, *B.* **40**, 4355; *C.* **1908** I, 1534). — Dickflüssiges Öl. Kp_{18}: 128°. D_4^{21}: 1,0063.

α-[α-Amino-butyryl-amino]-buttersäuren $C_8H_{16}O_3N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH[NH\cdot CO\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_3]\cdot CO_2H$.

a) α-[α-Amino-butyryl-amino]-buttersäure A $C_8H_{16}O_3N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH[NH\cdot CO\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_3]\cdot CO_2H$. *B.* Durch 5—7-tägiges Stehenlassen von α-[α-Brom-butyryl-amino]-buttersäure A (S. 410) mit 25%igem wäßr. Ammoniak (E. Fischer, Raske, *A.* **340**, 187). Aus den 3.6-Dioxo-2.5-diäthyl-piperazinen A oder B (Syst. No. 3587) mittels verd. Natronlauge bei 37° (E. F., R., *C.* **1906** II, 59; *B.* **39**, 3987). — Feine glänzende Blättchen (aus Wasser + Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 265—268° (unkorr.), bei 272° bis 275° (korr.) unter Bildung eines Gemisches der 3.6-Dioxo-2.5-diäthyl-piperazine A und B. 5,4 g lösen sich in 100 g Wasser von 24°; fast unlöslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Die wäßr. Lösung löst Kupferoxyd mit tiefblauer Farbe. — Liefert bei der Behandlung mit Alkohol und Chlorwasserstoff einen Ester, aus dem bei der Einw. von alkoh. Ammoniak 3.6-Dioxo-2.5-diäthyl-piperazin A entsteht. — Kupfersalz. Flächenreiche dunkelblaue Krystalle (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

b) α-[α-Amino-butyryl-amino]-buttersäure B $C_8H_{16}O_3N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH[NH\cdot CO\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_3]\cdot CO_2H$. *B.* Durch 5—7-tägiges Stehenlassen von α-[α-Brom-butyryl-amino]-buttersäure B (S. 410) mit 25%igem wäßr. Ammoniak (E. F., R., *A.* **340**, 187). — Derbe, kurze, prismatische Nadeln (aus Wasser + Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 253—255° (unkorr.), bei 260—262° (korr.) unter Bildung eines Gemisches der 3.6-Dioxo-2.5-diäthyl-piperazine A und B (Syst. No. 3587). 29,0 g lösen sich in 100 g Wasser von 24° (E. F., R., *A.* **340**, 188; *C.* **1906** II, 59; *B.* **39**, 3984). — Liefert bei der Behandlung mit Alkohol und HCl einen Ester, aus dem bei Einw. von alkoh. Ammoniak 3.6-Dioxo-2.5-diäthyl-piperazin B entsteht. — Kupfersalz. Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in kaltem Wasser.

N-Nitroso-[imino-essigsäure-α-buttersäure]-diäthylester $C_{10}H_{18}O_5N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH[N(NO)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_{16}: 173°; D_4^{22}: 1,1169; n^{22}: 1,4516 (Stadnikow, Ж. **41**, 916; *C.* **1909** II, 1989).

3-Amino-butansäure-(1), β-Amino-propan-α-carbonsäure, β-Amino-buttersäure $C_4H_9O_2N = CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Amino-buttersäure-amid, erhalten durch Digerieren von β-Chlor-buttersäure-äthylester mit 9 Vol. konz. alkoh. Ammoniak bei 70—80°, beim Kochen mit Wasser und Bleioxydhydrat (BALBIANO, *G.* **10**, 139; *B.* **13**, 312). Beim Erhitzen von Crotonsäure mit konz. Ammoniak im Druckrohr (ENGEL, *C. r.* **106**, 1677; *Bl.* [2] **50**, 102; CURTIUS, GUMLICH, *J. pr.* [2] **70**, 204; STADNIKOW, Ж. **41**, 903; *C.* **1909** II, 1988; vgl. E. FISCHER, ROEDER, *B.* **34**, 3755 Anm.). Beim Erhitzen des aus Brenzweinsäurediamid und KBrO unter Kühlung dargestellten Reaktionsproduktes mit konz. Salzsäure auf 160° (WEIDEL, ROITHNER, *M.* **17**, 185). — Krystalle. F: 184° (W., R.), 185—187° (ST.), ca. 156° (C., G.). Löslich in 1 Tl. Wasser (E.), unlöslich in absol. Alkohol und Äther (W., R.). — Ist fast geschmacklos (E. FISCHER, *B.* **35**, 2663 Anm.). — $Cu(C_4H_8O_2N)_2 + 4H_2O$. Krystalle (E.). — $2C_4H_9O_2N + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100°). Orangerote, monokline (?) (HEBERDEY, *M.* **17**, 187; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 249) Krystalle. Leicht löslich (W., R.).

β-Amino-buttersäure-äthylester $C_6H_{13}O_2N = CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch kurzes Kochen einer alkoh., mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung der β-Amino-buttersäure (E. FISCHER, *B.* **34**, 444; E. F., ROEDER, *B.* **34**, 3755; vgl. STADNIKOW, Ж. **41**, 902; *C.* **1909** II, 1988). — Ammoniakalisch riechende Flüssigkeit. $Kp_{12,5}$: 59—60° (E. F.; E. F., ROE.); Kp_{15}: 63—65 (ST.). Mischbar mit Wasser, Alkohol, Äther, Ligroin (E. F., ROE.). — Bei der Einw. von $NaNO_2$ auf das Hydrochlorid entsteht β-Oxy-buttersäure-äthylester (CURTIUS, MÜLLER, *B.* **37**, 1277). β-Amino-buttersäure-äthylester liefert mit Kaliumcyanat in verd. Schwefelsäure die Verbindung $\begin{matrix} CH_3\cdot HC\cdot NH\cdot CO \\ HC\cdot CO\cdot NH \end{matrix}$ (Syst. No. 3587) (E. F., ROE.).

β-Amino-buttersäure-amid $C_4H_{10}ON_2 = CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus β-Chlor-buttersäure-äthylester beim Erhitzen mit 9 Vol. konz. alkoh. Ammoniak auf 70—80° (BALBIANO, *G.* **10**, 137; *B.* **13**, 312). — Sirupöse Flüssigkeit. Löst sich reichlich in Wasser und heißem Alkohol, sehr wenig in Äther (B.). — Liefert eine violette Kaliumkupferverbindung (Biuretreaktion) und eine chromgelbe Kaliumnickelverbindung (H. SCHIFF, *A.* **319**, 302). — $2C_4H_{10}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Tafeln (aus Wasser). Schwer löslich in Alkohol (B.).

β-[α-Brom-propionyl-amino]-buttersäure $C_7H_{12}O_3NBr = CH_3\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Amino-buttersäure und α-Brom-propionylbromid in n-Natronlauge (KAY, *A.* **362**, 353). — Nadeln (aus Wasser); Nadeln oder Prismen (aus Chloroform oder Benzol). F: 131° (korr.). Ziemlich schwer löslich in Äther, leicht in siedendem Chloroform und siedendem Benzol. Schmeckt sauer.

β-[α-Brom-isocapronyl-amino]-buttersäure $C_{10}H_{18}O_3NBr = CH_3\cdot CH[NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Amino-buttersäure und α-Brom-isocapronylchlorid in n-Natronlauge (KAY, *A.* **362**, 348). — Prismen oder lanzettförmige Nädelchen (aus Chloroform + Petroläther). F: 97—98°. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther und Benzol.

Imino-α-propionsäure-β-buttersäure $C_7H_{13}O_4N = CH_3\cdot CH[NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H]\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt salzsauren β-Amino-buttersäure-äthylester mit Acetaldehyd und Kaliumcyanid und verseift das Reaktionsprodukt durch Kochen mit Salzsäure (STADNIKOW, Ж. **41**, 897; *C.* **1909** II, 1869). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 216°. Löslich in Wasser, unlöslich in Äther u. Aceton. — $C_7H_{13}O_4N + HCl$. Krystalle. Zersetzt sich bei 185—188°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser.

Imino-α-propionsäure-β-buttersäure-diäthylester $C_{11}H_{21}O_4N = CH_3\cdot CH[NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_{15}: 132°; D_4^{19}: 1,0072; D_4^{27}: 1,0002. n^{18}: 1,4326 (ST., Ж. **41**, 899, 914; *C.* **1909** II, 1869, 1988).

β.β′-Imino-dibuttersäure, Diisopropylamin-β.β′-dicarbonsäure $C_8H_{15}O_4N = CH_3\cdot CH[NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H]\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben β-Amino-buttersäure beim Erhitzen von Crotonsäure mit wäßr. Ammoniak auf 130—140°; man trennt die Reaktionsprodukte durch Verestern und fraktionierte Destillation der Ester (STADNIKOW, Ж. **41**, 902; *C.* **1909** II, 1988). — $CuC_8H_{13}O_4N$. Grünes Pulver.

β.β′-Imino-dibuttersäure-diäthylester $C_{12}H_{23}O_4N = CH_3\cdot CH[NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5]\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Siehe bei β.β′-Imino-dibuttersäure. — Flüssig. Kp_{15}: 150—151°; D_4^{18}: 1,0028; D_4^{27}: 0,9950; n^{20}: 1,4380 (ST., Ж. **41**, 914; *C.* **1909** II, 1989).

β-[α-Amino-propionyl-amino]-buttersäure, β-[Alanylamino]-buttersäure $C_7H_{14}O_3N_2 = CH_3\cdot CH[NH\cdot CO\cdot CH(NH_2)\cdot CH_3]\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-[α-Brom-propionyl-amino]-buttersäure bei 4-tägigem Stehen mit der 5-fachen Menge 25%igem wäßr. Ammoniak bei 25° (KAY, *A.* **362**, 354). — Amorphes, schwach graues Pulver. Schmilzt gegen 250° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser, leichter in heißem Eisessig. — $Cu(C_7H_{13}O_3N_2)_2 + CuO + 4H_2O$. Tiefblaue, meist sechseckige Plättchen (aus verd. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

N-Nitroso-[imino-α-propionsäure-β-buttersäure]-diäthylester $C_{11}H_{20}O_5N_2 = CH_3 \cdot CH[N(NO) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5] \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Kp_{17}: 185° (STADNIKOW, Ж. **41**, 899; *C.* **1909** II, 1869). D_4^{19}: 1,1135; D_4^{25}: 1,1082; n^{21}: 1,4563 (ST., Ж. **41**, 917; *C.* **1909** II, 1989).

γ.γ.γ-Trichlor-β-amino-buttersäure $C_4H_6O_2NCl_3 = CCl_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen der Verbindung $CCl_3 \cdot CH(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (S. 495) mit Eisessig-Bromwasserstoff im geschlossenen Rohr auf 95—100° (DIELS, SEIB, *B.* **42**, 4068). — Krystalle (aus Acetessigester). F: 189° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther, Methylalkohol.

4-Amino-butansäure, γ-Amino-propan-α-carbonsäure, γ-Amino-buttersäure („Piperidinsäure") $C_4H_9O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Eintröpfeln von Piperidin-N-carbonsäure-äthylester (Syst. No. 3038) in abgekühlte rauchende Salpetersäure entsteht eine flüssige Verbindung, die beim Erhitzen mit konz. Salzsäure oberhalb 100° C_2H_5Cl, CO_2 und γ-Amino-buttersäure liefert (SCHOTTEN, *B.* **16**, 644). Bei 3-stdg. Erhitzen von 8 g Phthalimidoäthylmalonsäure-diäthylester (erhalten aus [β-Brom-äthyl]-phthalimid und Natriummalonester) mit 40 g Salzsäure (D: 1,13) auf 170—180° (W. ASCHAN, *B.* **24**, 2450). Man erhitzt 100 g γ-Phthalimido-buttersäure-nitril (erhalten aus γ-Chlor-buttersäure-nitril und Phthalimidkalium) mit 100 ccm konz. Schwefelsäure 10 Minuten lang auf dem Wasserbade, fügt darauf 200 ccm Wasser hinzu und kocht die Lösung 3 Stdn. lang am Kühler (GABRIEL, *B.* **22**, 3337; **23**, 1772). Durch 2-stdg. Kochen von Pyrrolidon mit 10 Tln. Wasser und $2^1/_2$ Tln. krystallisiertem Barythydrat (TAFEL, STERN, *B.* **33**, 2230). — Blättchen (aus Methylalkohol + Äther) (G., *B.* **22**, 3338); Nadeln (aus Wasser + Alkohol (T., ST.). F: ca. 193° (LEY, *B.* **42**, 367), 202° (Zers.) (T., ST.). Sehr leicht löslich in Wasser (G., *B.* **22**, 3338), unlöslich in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln (T., ST.). Leitfähigkeit: LEY. — Zerfällt beim Schmelzen in Wasser und Pyrrolidon (G., *B.* **22**, 3338). — Schmeckt schwach fade (E. FISCHER, *B.* **35**, 2663 Anm.). Ungiftig (SCHOTTEN). Ist — im Gegensatz zur α- und β-Amino-buttersäure — ein vortrefflicher Nährstoff für Schimmelpilze (EMMERLING, *B.* **35**, 2289). — $AgC_4H_8O_2N$. Eisblumenähnliche Krystalle (aus Wasser + Alkohol) (T., ST.). — $C_4H_9O_2N + HCl$ (bei 100°) (SCH.). Prismen (SCH.); rechtwinklige, stark doppeltbrechende Blättchen (aus alkoh. Salzsäure) (T., ST.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (SCH.). — $2C_4H_9O_2N + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100°). Prismen (SCH.).

γ-Amino-buttersäure-äthylester $C_6H_{13}O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus γ-Amino-buttersäure mit Alkohol und HCl (TAFEL, STERN, *B.* **33**, 2232). — Bei der Einw. von $NaNO_2$ auf das Hydrochlorid entsteht γ-Oxy-buttersäure-äthylester (CURTIUS, MÜLLER, *B.* **37**, 1277). — $C_6H_{13}O_2N + HCl$. Hygroskopische Krystallmasse. F: 65—72° (T., ST.).

γ-Methylamino-buttersäure $C_5H_{11}O_2N = CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt γ-Chlor-buttersäure-äthylester mit einer Lösung von Methylamin in Benzol im Rohre auf 100° und verseift den gebildeten Ester (GANSSER, *H.* **61**, 53). Bei der Einw. von Barytlauge auf 1-Methyl-pyrrolidon (TAFEL, WASSMUTH, *B.* **40**, 2840). — Nadeln (aus absol. Alkohol + absol. Äther) (G.). Zerfließlich (T., W.). F: 146° (G.), 143—145° (T., W.). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, löslich in 5 Tln. absol. Alkohol (G.). — $C_5H_{11}O_2N + HCl$. Blättrige Tafeln (aus Wasser). Sintert bei 120°, wird bei 125° flüssig. Sehr leicht löslich in Wasser (G.). — $2C_5H_{11}O_2N + H_2SO_4 + 2H_2O$. Krystalle (aus verd. Alkohol). Verliert bei längerem Erhitzen auf 110° die Hälfte der Aminosäure (G.). — $2C_5H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangerote prismatische Krystalle (aus Wasser). Das wasserhaltige Salz wird bei 80—85° feucht, schmilzt bei 85—90° und zersetzt sich bei 202°. Verliert das Krystallwasser schon unterhalb 100°. Das krystallwasserfreie Salz wird von 150° an feucht, sintert bei 157°, wird von 160° an dunkelrotflüssig und zersetzt sich bei 202° (G.).

γ-Dimethylamino-buttersäure-methylester $C_7H_{15}O_2N = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von γ-Chlor-buttersäure-methylester mit Dimethylamin im Einschlußrohr auf 100° (WILLSTÄTTER, *B.* **35**, 617). — Stechend riechendes Öl. Kp: 171,5° bis 173° (korr.). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen auf 205° Trimethylamin und Butyrolacton.

γ-Dimethylamino-buttersäure-hydroxymethylat, Ammoniumbase des γ-Dimethylamino-buttersäure-methylbetains $C_7H_{17}O_3N = HO \cdot N(CH_3)_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht in Form von Salzen bezw. als Anhydrid $C_7H_{15}O_2N$ (S. 414) durch erschöpfende Methylierung der γ-Amino-buttersäure mit CH_3I in alkalisch-methylalkoholischer Lösung (W., *B.* **35**, 617; KRIMBERG, *H.* **53**, 521). Durch Reduktion von Carnitin (S. 514) mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (K.). — Salze. $C_7H_{16}O_2N \cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). Krystallographisches: GULEWITSCH, *H.* **53**, 523. Schmilzt bei 182—184°

zu einer roten Flüssigkeit (K.). — $2C_7H_{16}O_2N\cdot Cl + PtCl_4$. Orangerote Krystalle (aus verd. Alkohol). Krystallographisches: G. F: 221—223° (Zers.) (K.), 224—225° (Zers.) (W.).

Anhydrid, γ-Dimethylamino-buttersäure-methylbetain $C_7H_{15}O_2N$ = $(CH_3)_3N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2$ / O——CO. *B.* siehe in vorstehendem Artikel. — Blättchen (aus wasserhaltigem Alkohol + Äther) mit 3 (?) H_2O. Wird über Schwefelsäure wasserfrei. Erweicht (wasserfrei) bei ca. 130° und schäumt bei 222° auf. Leicht löslich in Alkohol (W., *B.* **35**, 618). — Liefert beim Erhitzen Trimethylamin und Butyrolacton.

γ-Guanidino-buttersäure $C_5H_{11}O_2N_3 = H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Arginincarbonat mit Bariumpermanganat (KUTSCHER, *H.* **32**, 413). — Krystalldrusen. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $C_5H_{11}O_2N_3 + HCl$. Krystalle. F: 184°. Leicht löslich in Wasser, schwer in kalter Salzsäure, unlöslich in Alkohol.

γ-[Methylguanidino]-buttersäure, γ-[Methyl-guanyl-amino]-buttersäure $C_6H_{13}O_2N_3 = H_2N\cdot C(:NH)\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus γ-Methylamino-buttersäure und Cyanamid in Gegenwart von Ammoniaklösung (GANSSER, *H.* **61**, 61). — Prismen (aus Wasser). F: 307°. 1 g löst sich in 20 Tln. Wasser von 100° und in 120 Tln. Wasser von 25°. — $C_6H_{13}O_2N_3 + HCl$. Krystalle (aus Wasser). Schmilzt unscharf zwischen 117° und 126°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $2C_6H_{13}O_2N_3 + H_2SO_4$. Prismen. F: 245—246° (Zers.). Löslich in 5 Tln. heißem Wasser, in 15 Tln. Wasser von 20°, schwer löslich in Alkohol. — $C_6H_{13}O_2N_3 + HNO_3$. Krystalle. Sintert bei 123°, ist bei 133° klar geschmolzen. — $2C_6H_{13}O_2N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus Wasser). F: 190—191°.

2.3-Diamino-butansäure, α.β-Diamino-propan-α-carbonsäure, α.β-Diamino-buttersäure $C_4H_{10}O_2N_2 = CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* 50 g α.β-Dibrom-buttersäure vom Schmelzpunkt 87° (Bd. II, S. 284) werden mit der gleichen Menge gepulvertem Ammoniumcarbonat und der 20-fachen Menge konz. wäßr. Ammoniak 6 Stdn. im Autoklaven auf 120° erhitzt; man zersetzt den dadurch entstandenen dicken Sirup, in Wasser gelöst, mit Ag_2O, verdunstet bei gelinder Wärme das NH_3, fällt das gelöste Silber mit H_2S, konzentriert die Flüssigkeit zum dünnen Sirup, saugt von den ausgeschiedenen α-Oxy-β-amino-buttersäure-Krystallen ab und konzentriert wieder (NEUBERG, *C.* **1906** II, 765). — Gelbe, dickflüssige, nach Leim riechende Masse; erstarrt beim Übergießen mit Alkohol oder Äther. Sehr hygroskopisch. Die wäßr. Lösung wird, mit Kupfercarbonat gekocht, tiefblau. Sie gibt mit Quecksilberchlorid, Phosphorwolframsäure, Bleiacetat, Wismutjodid-Kaliumjodid Fällungen. — $Hg(C_4H_9O_2N_2)_2$. Weiße amorphe Masse. Sehr leicht löslich in Wasser; wird daraus durch Alkohol gefällt. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

2.4-Diamino-butansäure, α.γ-Diamino-propan-α-carbonsäure, α.γ-Diamino-buttersäure $C_4H_{10}O_2N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Durch 12-stdg. Schütteln von α-Amino-γ-phthalimido-buttersäure mit der 12-fachen Gewichtsmenge rauchender Salzsäure bei 100° (E. FISCHER, *B.* **34**, 2904). — Krystallinische Masse. Sehr hygroskopisch. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol und Methylalkohol, fast unlöslich in Äther, Ligroin. — Das Kupfersalz ist in Wasser mit tiefblauer Farbe sehr leicht löslich. — Hydrochlorid, Sulfat und Nitrat sind in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol sehr wenig. — Oxalat $2C_4H_{10}O_2N_2 + C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Tafeln. Wird bei 109° wasserfrei. Schmilzt unter Zers. gegen 219° (korr.).

2. *Aminoderivat der Methylpropansäure* $C_4H_8O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CO_2H$.

2-Amino-methylpropansäure, β-Amino-propan-β-carbonsäure, α-Amino-iso-buttersäure $C_4H_9O_2N = H_2N\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von α-Brom-isobuttersäure mit überschüssigem wäßrigen Ammoniak, neben ungefähr ebensoviel α-Oxy-isobuttersäure und etwas Methacrylsäure (?) (DUVILLIER, CHANCEL, *Bl.* [3] **7**, 102; vgl. LIPPICH, *B.* **41**, 2961). Durch Behandlung von Aceton mit Blausäure und dann mit alkoh. Ammoniak (TIEMANN, L. FRIEDLÄNDER, *B.* **14**, 1970; vgl. T., *B.* **14**, 1965; MARCKWALD, NEUMARK, STELZNER, *B.* **24**, 3283; BAILEY, RANDOLPH, *B.* **41**, 2507) bezw. direkt mit Ammoniumcyanid (GULEWITSCH, *B.* **33**, 1900) oder mit einem Gemisch von KCN und NH_4Cl (ZELINSKY, STADNIKOW, *B.* **39**, 1726; *C.* **1907** I, 38; vgl. HELLSING, *B.* **37**, 1921) und Verseifung des gebildeten α-Amino-isobuttersäure-nitrils mit Salzsäure (T., L. F.; G.; Z., STA.) oder mit Schwefelsäure (M., N., STE.). HELLSING (*B.* **37**, 1922) und BAILEY, RANDOLPH (*B.* **41**, 2497, 2501) führen α-Amino-isobuttersäure-nitril zunächst mittels Essigsäureanhydrids in

α-Acetamino-isobuttersäure-nitril über und verseifen dasselbe mit Salzsäure (H.) oder mit verd. Schwefelsäure (B., R.). α-Amino-isobuttersäure entsteht neben anderen Produkten bei längerem Belichten eines Gemisches von Aceton und 3,3%iger wäßr. Blausäure (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **38**, 1673; *R. A. L.* [5] **15** II, 530). Beim Erhitzen von Dimethylhydantoin $\begin{matrix}(CH_3)_2C\cdot NH\cdot CO\\ OC\text{——}NH\end{matrix}$ (Syst. No. 3587) (erhältlich aus Aceton, Blausäure und Cyansäure) mit konz. Salzsäure auf 160° (URECH, *A.* **164**, 268; vgl. HEILPERN, *M.* **17**, 241). Entsteht in kleiner Menge neben viel β-Amino-isovaleriansäure und anderen Produkten beim Kochen von schwefelsaurem Diacetonamin $H_2N\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ mit Chromsäuremischung (HEINTZ, *A.* **198**, 46). Entsteht in sehr geringer Menge neben anderen Produkten, wenn man salzsaures Diacetonamin und wäßr. Blausäure 10 Stdn. auf 120° erhitzt und das Reaktionsprodukt mit konz. Salzsäure kocht (HEINTZ, *A.* **192**, 340, 343). — *Darst.* Man erwärmt eine Lösung von 13 g Kaliumcyanid und 10,6 g Ammoniumchlorid in wenig Wasser mit 11,6 g Aceton 5 Stdn. auf 50—60°, versetzt das Reaktionsprodukt mit dem gleichen Volumen rauchender Salzsäure, sättigt unter Kühlung mit HCl, läßt über Nacht stehen, verdünnt dann mit dem gleichen Volumen Wasser, kocht 2 Stdn., verdampft zur Trockne, entzieht dem Rückstand durch mehrmaliges Erwärmen mit einem Gemisch von Alkohol und trocknem Äther salzsaure α-Amino-isobuttersäure, verjagt Alkohol und Äther, behandelt die wäßr. Lösung des Rückstandes mit Silberoxyd, entfernt aus dem Filtrat das Silber mittels H_2S und dampft zur Krystallisation ein (Z., STA., *B.* **39**, 1726; *C.* **1907** I, 38). Darst. aus Aceton und Ammoniumcyanid: GULEWITSCH, WASMUS, *B.* **39**, 1184, 1185, 1189.

Tafeln oder Prismen (aus Wasser). Monoklin prismatisch (HAUSHOFER, *J.* **1881**, 705; HEBERDEY, *M.* **17**, 242; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 253). Sublimiert, ohne zu schmelzen (URECH, *A.* **164**, 271; TIEMANN, L. FRIEDLÄNDER, *B.* **14**, 1972) bei 280° (HEILPERN, *M.* **17**, 241; ZELINSKY, STADNIKOW, *B.* **39**, 1726). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther (T., L. F.; Z., STA.). — Spaltet bei raschem Erhitzen CO_2 ab (T., L. F.). Gibt bei der Einw. berechneter Mengen NaOCl in der Kälte in Wasser eine Lösung, welche bei der Zers. durch Erwärmen Aceton liefert (LANGHELD, *B.* **42**, 2368; D. R. P. 226227; *C.* **1910** II, 1104. Wird das Hydrochlorid in wäßr. Lösung mit $NaNO_2$ erwärmt, so entsteht α-Oxy-isobuttersäure (U.; T., L. F.). Beim Abdampfen des Sulfats mit Kaliumcyanat in wäßr. Lösung wird α-Ureido-isobuttersäure (S. 416) gebildet, die beim Erhitzen in Dimethylhydantoin übergeht (U.). α-Amino-isobuttersäure kondensiert sich in alkal. Lösung mit Phenylsenföl zu einem Thioharnstoffderivat, das bei der Behandlung mit Salzsäure Dimethylphenylthiohydantoin $\begin{matrix}(CH_3)_2C\cdot NH\cdot CS\\ OC\text{——}N\cdot C_6H_5\end{matrix}$ (Syst. No. 3587) liefert (BAILEY, RANDOLPH, *B.* **41**, 2507; vgl. MARCKWALD, NEUMARK, STELZNER, *B.* **24**, 3279, 3283). — Schmeckt süß (U.; T., L. F.).

$Cu(C_4H_8O_2N)_2$. Veilchenblaue Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr wenig in Alkohol (URECH, *A.* **164**, 271; HEINTZ, *A.* **192**, 344; **198**, 49; GULEWITSCH, *B.* **33**, 1900). — $AgC_4H_8O_2N$. Nadeln. In heißem Wasser löslich (U.; TIEMANN, L. FRIEDLÄNDER, *B.* **14**, 1973). — $Mg(C_4H_8O_2N)_2$. Zerfließliche Prismen (T., L. F.). — $Ba(C_4H_8O_2N)_2 + 3H_2O$. Nadeln (T., L. F.). — $C_4H_9O_2N + HCl$. Prismen (T., L. F.). — $C_4H_9O_2N + HCl + 2H_2O$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, unlöslich in Äther (U.). — $2C_4H_9O_2N + H_2SO_4 + 2H_2O$. Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol (BAILEY, RANDOLPH, *B.* **41**, 2506). — $C_4H_9O_2N + H_2SO_4 + 2H_2O$. Spieße (aus Wasser) (MARCKWALD, NEUMARK, STELZNER, *B.* **24**, 3283).

α-Amino-isobuttersäure-methylester $C_5H_{11}O_2N = H_2N\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Amino-isobuttersäure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff (FRANCHIMONT, FRIEDMANN, *R.* **27**, 197). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{749}: 136°; Kp_{20}: 45°. D_4^{12}: 0,9787. — Verwandelt sich beim Erhitzen im geschlossenen Rohr teilweise in 3.6-Dioxo-2.2.5.5-tetramethylpiperazin. — $C_5H_{11}O_2N + HCl$. Krystalle. Zersetzungspunkt: 183°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, unlöslich in Äther, Petroläther.

α-Amino-isobuttersäure-amid $C_4H_{10}ON_2 = H_2N\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei 24-stdg. Stehen des α-Amino-isobuttersäure-nitrils mit rauchender Salzsäure (GULEWITSCH, WASMUS, *B.* **39**, 1189). Aus α-Amino-isobuttersäure-methylester und alkoh. Ammoniak (FRANCHIMONT, FRIEDMANN, *R.* **27**, 201). — Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). F: 127°; leicht löslich in Wasser, Alkohol, schwer in Petroläther (FRA., FRI.). Liefert eine violette Kaliumkupferverbindung (Biuretreaktion) und eine chromgelbe Kaliumnickelverbindung (H. SCHIFF, *A.* **319**, 302). — $C_4H_{10}ON_2 + HCl$. Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol, unlöslich in Äther. Die wäßr. Lösung reagiert sauer. Geht beim Umkrystallisieren aus warmem Wasser größtenteils in α-Amino-isobuttersäure über (G., W.). — $C_4H_{10}ON_2 + HBr$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 210—220° (Zers.) (H. SCH.).

α-**Amino-isobuttersäure-nitril** $C_4H_8N_2 = H_2N\cdot C(CH_3)_2\cdot CN$. *B.* siehe bei *α*-Amino-isobuttersäure, S. 414—415. — *Darst.* aus Aceton und Ammoniumcyanid: GULEWITSCH, WASMUS, *B.* **39**, 1184, 1185. — Öl von brennendem Geschmack und aminartigem Geruch, der einen campherartigen Anflug besitzt. Kp_{12}: 49—50° (korr.). $D_4^{16,9}$: 0,8899; leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol; die wäßr. Lösung färbt Lackmuspapier blau. — In geschlossenen Gefäßen lange Zeit unverändert haltbar; scheidet beim Stehen in offenen Gefäßen nach einigen Tagen sternförmig gruppierte Nadeln ab. Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entstehen Isopropylamin, NH_3 und HCN bezw. Ameisensäure. — $C_4H_8N_2 + HCl$. Schiefe Täfelchen, seltener Nadeln (aus absol. Alkohol durch Äther). F: 144—146° (korr.) (unscharf). Sehr leicht löslich in absol. Alkohol und Wasser, unlöslich in CS_2, Benzol, Aceton, Chloroform, Petroläther und Äther. Die wäßr. Lösung reagiert auf Lackmuspapier sauer. — $2C_4H_8N_2 + 2HCl + PtCl_4$.

α-**Methylamino-isobuttersäure** $C_5H_{11}O_2N = CH_3\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von 33%igem wäßrigen Methylamin auf *α*-Brom-isobuttersäure (FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **11**, 184). — Nadeln (aus Alkohol). Sublimiert bei 272°, ohne zu schmelzen. Löslich in heißem Alkohol. — Verhalten im Tierkörper: F.

α-**Dimethylamino-isobuttersäure-nitril** $C_6H_{12}N_2 = (CH_3)_2N\cdot C(CH_3)_2\cdot CN$. *B.* Aus Aceton, Dimethylamin und HCN (HENRY, DEWAEL, *C.* **1904** II, 945). — Flüssig. Kp: 152°.

α-**Acetamino-isobuttersäure** $C_6H_{11}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Man kocht *α*-Acetamino-isobuttersäure-nitril in Alkohol mit konz. Salzsäure, tropft Kalilauge bis zur alkalischen Reaktion hinzu und dampft ein (HELLSING, *B.* **37**, 1922). — $KC_6H_{10}O_3N$. Prismen (aus Alkohol). F: 133° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

α-**Acetamino-isobuttersäure-äthylester** $C_8H_{15}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen einer alkoh. Lösung von *α*-Acetamino-isobuttersäure-nitril mit Salzsäure (HELLSING, *B.* **37**, 1923). — Farblose Prismen (aus Äther). F: 87,5°. Löslich in Alkohol und Äther.

α-**Acetamino-isobuttersäure-nitril** $C_6H_{10}ON_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CN$. *B.* Aus *α*-Amino-isobuttersäure-nitril und Essigsäureanhydrid (HELLSING, *B.* **37**, 1922). — Tafeln oder Nadeln (aus Äther). F: 106°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in Äther.

α-**Ureido-isobuttersäure, C.C-Dimethyl-hydantoinsäure** $C_5H_{10}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei längerem Kochen von Dimethylhydantoin $\begin{matrix}(CH_3)_2C\cdot NH\cdot CO\\ OC\text{———}NH\end{matrix}$ (Syst. No. 3587) mit Barytwasser (URECH, *A.* **164**, 267). Beim Verdunsten der Lösungen von *α*-Amino-isobuttersäure-Sulfat und Kaliumcyanat (U.). Durch Kochen von *α*-Amino-isobuttersäure mit Harnstoff und Barytwasser (LIPPICH, *B.* **41**, 2958, 2961). — Tafeln (aus Wasser und Alkohol) (L.). Schmilzt bei 162° (im geschlossenen Capillarrohr) (L.), bei 160° (unter Wasserabgabe) (U.). Löslich in 100 Tln. Wasser von 20° (L.), löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (U.; L.). — Zerfällt bei längerem Erhitzen auf 130—140° in Dimethylhydantoin und H_2O (U.). — $AgC_5H_9O_3N_2$. Nadeln (U.; L.). — Quecksilbersalz. Tafeln (L.).

α-**Acetamino-thioisobuttersäure-amid** $C_6H_{12}ON_2S = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Durch Sättigung einer mit konz. Ammoniak versetzten alkoh. Lösung von *α*-Acetamino-isobuttersäure-nitril mit H_2S (HELLSING, *B.* **37**, 1923). — Farblose Prismen (aus Wasser). Schmilzt unter Abspaltung von Wasser bei 162°. — Beim Erhitzen auf 180—190° entsteht die Verbindung $C_6H_{10}N_2S$ (s. u.).

Verbindung $C_6H_{10}N_2S$ $\left[\text{wahrscheinlich } \begin{matrix}(CH_3)_2C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3\\ SC\text{———}N\end{matrix}\right]$. *B.* Aus *α*-Acetamino-thioisobuttersäure-amid durch ½-stdg. Erhitzen auf 180—190° (HELLSING, *B.* **37**, 1924). — Nadeln oder Blätter (aus Wasser). F: 163°. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol. — $C_6H_{10}N_2S + HCl$. Hellgelbe viereckige Tafeln. Zersetzt sich oberhalb 200°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

5. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_5H_{10}O_2$.

1. *Aminoderivate der Pentansäure* $C_5H_{10}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Monoamino-n-valeriansäuren und ihre Abkömmlinge.

2-Amino-pentansäure-(1), *α*-Amino-butan-*α*-carbonsäure, *α*-Amino-n-valeriansäure $C_5H_{11}O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Butyraldehyd-

ammoniak mit Blausäure und Salzsäure (LIPP, *A.* **211**, 359). Beim Erhitzen von α-Brom-n-valeriansäure mit konz. wäßr. Ammoniak im geschlossenen Gefäß auf 130° (JUSLIN, *Bl.* [2] **37**, 4). Das Benzoylderivat $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ entsteht bei der Oxydation von Benzoylconiin (Syst No. 3043) durch $KMnO_4$; man zersetzt es durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 200° und erhält die freie α-Amino-n-valeriansäure, indem man das entstandene Hydrochlorid erst mit Ag_2O, dann mit Kupferacetat und schließlich mit Schwefelwasserstoff behandelt (BAUM, *B.* **19**, 506). — *Darst.* Man versetzt 30 g krystallisiertes Butyraldehydammoniak allmählich unter Kühlung mit 45 g 30%iger Blausäure und fügt dann das gleiche Vol. konz. Salzsäure hinzu; man kocht $^1/_2$ Stde. lang, verdunstet im Wasserbade, zieht den Rückstand mit absol. Alkohol aus und zerlegt das in Lösung gegangene Salz mit Ag_2O (L.). Man erhitzt 500 g α-Brom-n-valeriansäure mit 1500 g wäßr. bei 15° gesättigtem Ammoniak und 500 g gepulvertem Ammoniumcarbonat 8 Stdn. im Autoklaven auf 100°, erhitzt nach dem Öffnen des letzteren die Flüssigkeit noch einmal zum Kochen, filtriert und dampft sie auf $^1/_3$ ihres Vol. ein; beim Abkühlen scheidet sich der größte Teil der α-Amino-n-valeriansäure ab; Ausbeute: 60—62% der Theorie (SLIMMER, *B.* **35**, 404). — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol oder aus Wasser). Verflüchtigt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen; läßt sich durch vorsichtiges Erhitzen unzersetzt sublimieren (J.; L.; BA.). Schmilzt bei raschem Erhitzen im geschlossenen Capillarröhrchen unter Zers. gegen 291,5° (korr.) (SL.). Löslich in 9,3 Tln. Wasser von 15° (SL.), viel leichter löslich in heißem Wasser (SL.), schwer in Alkohol (J.; L.; BA.), unlöslich in Äther (L.; BA.). — Bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd entstehen NH_3, CO_2, Butyraldehyd und Buttersäure, die teilweise weiter zersetzt wird (DAKIN, *C.* **1908** I, 1165). Bindung von CO_2 durch α-Amino-valeriansäure in Gegenwart von Kalkmilch: SIEGFRIED, NEUMANN, *H.* **54**, 431. — α-Amino-valeriansäure wird im tierischen Organismus vollständig zurückbehalten (FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **11**, 156). Die wäßr. Lösung schmeckt süß (L.; BA.). Mikrochemische Reaktionen: BOLLAND, *M.* **29**, 981.

$Cu(C_5H_{10}O_2N)_2$. Blaue mikroskopische Blättchen. Löst sich, einmal ausgeschieden, sehr schwer in Wasser, in heißem nicht viel leichter als in kaltem; unlöslich in Alkohol (L.; BA.). — $AgC_5H_{10}O_2N$. Mikroskopische Prismen. Ist, einmal ausgeschieden, schwer löslich in Wasser (L.).

$C_5H_{11}O_2N + HCl$. Stark glänzende, büschelförmig vereinigte Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Zersetzt sich beim Schmelzen (L.). — $C_5H_{11}O_2N + HNO_3$. Flache Prismen oder Tafeln. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, fast gar nicht in Äther (L.). — $2\,C_5H_{11}O_2N + 2\,HCl + PtCl_4$. Gelbrote Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Zerfließt rasch an der Luft. Verliert bei 100° langsam 2 Mol. HCl (L.).

α-Amino-n-valeriansäure-äthylester $C_7H_{15}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Amino-n-valeriansäure und Äthylalkohol durch HCl (SLIMMER, *B.* **35**, 404). — Kp_8: 68,5° (korr.). D_4^{15}: 0,9447. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

α-Methylamino-n-valeriansäure $C_6H_{13}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Man erwärmt 1 Mol.-Gew. Butyraldehyd und 1 Mol-Gew. Blausäure in konz. wäßr. Lösung, gibt dann die wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Methylamin hinzu und erwärmt abermals; das gebildete Nitril wird durch Salzsäure verseift (MENOZZI, BELLONI, *G.* **17**, 116). Aus α-Brom-n-valeriansäure und 33%iger Methylamin-Lösung bei Zimmertemperatur (FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **11**, 170). — Krystallisiert nach M., B. aus Wasser oder verd. Alkohol in Nadeln mit 1 H_2O, die bei 100° oder über Schwefelsäure wasserfrei werden und gegen 110° sich zu verändern und zu sublimieren beginnen; nach FR. sind die aus wäßr. Alkohol oder aus Methylalkohol erhaltenen Krystalle wasserfrei und sublimieren unzersetzt von 252° an, ohne vorher zu schmelzen. Leicht löslich in kaltem Wasser und in siedendem Alkohol, sehr schwer in kaltem Alkohol (M., B.). Bildet in verd. Alkohol gallertige Lösungen (FR.). — Die wäßr. Lösung schmeckt süß (M., B.). Verhalten im Tierkörper: FR. — $Cu(C_6H_{12}O_2N)_2 + 2\,H_2O$. Blaue Prismen. Verliert das Krystallwasser bei 100°. 100 Tle. Wasser lösen bei 18° 3,32 Tle. des entwässerten Salzes (M., B.). — $C_6H_{13}O_2N + HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, ziemlich in Alkohol (M., B.). — $2\,C_6H_{13}O_2N + H_2SO_4$. Kleine Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (M., B.). — $C_6H_{13}O_2N + HNO_3$. Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (M., B.).

α-Dimethylamino-n-valeriansäure $C_7H_{15}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot CO_2H$. *B.* Aus einer 33%igen Dimethylaminlösung und α-Brom-n-valeriansäure bei 40° (FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **11**, 198). — Hygroskopische Nädelchen (aus Essigester). F: 182°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Essigester, unlöslich in Äther und Petroläther. Verhalten im Tierkörper: FR. — $Cu(C_7H_{14}O_2N)_2 + 2\,H_2O$. Platten. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

α-Dimethylamino-n-valeriansäure-nitril $C_7H_{14}N_2$ = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot CN$. *B.* Bei der Einw. von Dimethylamin auf α-Oxy-n-valeriansäurenitril (HENRY, *C.* **1899** I, 194). — Kp: 175—176°.

α-Dimethylamino-n-valeriansäure-hydroxymethylat, Ammoniumbase des α-Dimethylamino-n-valeriansäure-methylbetains $C_8H_{19}O_3N$ = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH[N(CH_3)_3 \cdot OH] \cdot CO_2H$. *B.* Das Kaliumsalz des Jodids $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH[N(CH_3)_3I] \cdot CO_2K$ entsteht aus 1 Mol.-Gew. α-Amino-n-valeriansäure mit 3 Mol.-Gew. Methyljodid und 3 Mol.-Gew. KOH; durch Einw. von feuchtem Silberoxyd auf seine wäßr. Lösung erhält man das Kaliumsalz $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH[N(CH_3)_3 \cdot OH] \cdot CO_2K$ (MENOZZI, PANTOLI, *G.* **23** II, 209). — Dieses entwickelt bei 120° Trimethylamin und hinterläßt nach dem Ansäuern mit verd. Schwefelsäure Propylidenessigsäure $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. — Chlorid, α-Dimethylamino-n-valeriansäure-chlormethylat $C_8H_{18}O_2N \cdot Cl$ = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH[N(CH_3)_3Cl] \cdot CO_2H$. Kleine durchsichtige Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_8H_{18}O_2N \cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Tafeln. F: 160°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $2C_8H_{18}O_2N \cdot Cl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Prismen. F: 219°. — Jodid, α-Dimethylamino-n-valeriansäure-jodmethylat $C_8H_{18}O_2N \cdot I + 2H_2O$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus 1 Mol.-Gew. α-Amino-n-valeriansäure mit 3 Mol.-Gew. Methyljodid und 3 Mol.-Gew. KOH; man versetzt die wäßr. Lösung des Reaktionsproduktes mit einer Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure und zerlegt das gefällte Perjodid durch H_2S (M., P.). Krystalle (aus Wasser). Monoklin prismatisch (RIVA, *G.* **23** II, 211; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 391). F: 181—182°. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. — Verbindung $C_8H_{18}O_2N \cdot I + C_8H_{17}O_2N$ (?). *B.* Scheidet sich aus der alkoh. Lösung des Jodids $C_8H_{18}O_2N \cdot I + 2H_2O$ aus (M., P.). Würfel. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — $KC_8H_{17}O_2N \cdot I$ = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH[N(CH_3)_3I] \cdot CO_2K$. Nadeln (aus absol. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in absol. Alkohol.

4-Amino-pentansäure-(1), γ-Amino-butan-α-carbonsäure, γ-Amino-n-valeriansäure $C_5H_{11}O_2N$ = $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man trägt 200 g $2^1/_2$% Natrium enthaltendes Natriumamalgam in Portionen von 10—20 g in die Lösung von 20 g Lävulinsäurephenylhydrazon $CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ in 200 g 96%igem Alkohol ein; die Lösung ist durch Eisessig stets sauer zu halten und darf sich nicht über 15° erhitzen (TAFEL, *B.* **19**, 2415). Man kocht 2-Methyl-pyrrolidon-(5) (Syst. No. 3179) mit einer Lösung von $2^1/_2$ Tln. Barythydrat in 10 Tln. Wasser und zersetzt das gebildete Salz durch Einleiten von CO_2 (TAFEL, *B.* **22**, 1861). — Krystalldrusen. F: 193° (T., *B.* **19**, 2416). Zerfällt bei der Destillation in H_2O und 2-Methyl-pyrrolidon-(5) (T., *B.* **19**, 2415; **22**, 1860). Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol, ganz unlöslich in Äther, Ligroin und Benzol (T., *B.* **19**, 2416). — Wird durch Kochen mit Natronlauge oder konz. Salzsäure nicht zersetzt (T., *B.* **19**, 2416). — $C_5H_{11}O_2N + HCl$. Spieße (aus alkoh. Salzsäure + Äther). F: 154° (T., *B.* **22**, 1862). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Platindoppelsalz. Hellgelbe Blättchen. Zersetzt sich gegen 200°. Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in heißem Alkohol (T., *B.* **22**, 1862).

Äthylester $C_7H_{15}O_2N$ = $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus γ-Amino-n-valeriansäure und Alkohol durch HCl (TAFEL, *B.* **22**, 1862). — $C_7H_{15}O_2N + HCl$. Blätter (aus Alkohol + Äther). F: 92°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

5-Amino-pentansäure, δ-Amino-butan-α-carbonsäure, δ-Amino-n-valeriansäure (Homopiperidinsäure) $C_5H_{11}O_2N$ = $H_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$. *B.* Das Benzoylderivat $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$ entsteht durch Oxydation von Benzoylpiperidin mit Kaliumpermanganat und H_2SO_4; man zersetzt es durch Erhitzen mit konz. Salzsäure (SCHOTTEN, *B.* **17**, 2546; **21**, 2240). Durch 3-stdg. Erhitzen des (aus Cyclopentanoxim nach kurzem Erhitzen mit starker Schwefelsäure gebildeten) Piperidons mit 20%iger Salzsäure auf 150° (WALLACH, *A.* **312**, 179). Durch Erhitzen von Phthalimidopropylmalonsäure-diäthylester (erhältlich aus [γ-Brom-propyl]-phthalimid und Natriummalonester) mit Salzsäure auf 180° bis 190° (GABRIEL, *B.* **23**, 1769). Entsteht bei der Fäulnis von Fleisch und Fibrin (E. SALKOWSKI, H. SALKOWSKI, *B.* **16**, 1192), von Rinderpankreas (ACKERMANN, *H.* **56**, 305), von Leim (H. SALKOWSKI, *B.* **31**, 777). — *Darst.* Man kocht 21 g Malonsäurediäthylester mit einer Lösung von 3 g Natrium in 30 g Alkohol und 30 g N-[γ-Brom-propyl]-phthalimid 4 Stdn. lang am Kühler, gießt darauf in Wasser, destilliert im Dampfstrom, nimmt den nicht flüchtigen Anteil mit Äther auf und erhitzt das in den Äther Übergegangene mit ca. 5 Tln. Salzsäure (D: 1,13) auf 170° (G., ASCHAN, *B.* **24**, 1365).

Blättchen. Schmilzt bei 154—156° (G.), ca. 156° (E. SA., H. SA.), 157—158° (SCH., *B.* **21**, 2240; W.), dabei in Wasser und Piperidon zerfallend (SCH.). In jedem Verhältnis löslich in Wasser, fast unlöslich in absol. Alkohol, unlöslich in Äther (E. SA., H. SA.; SCH.).

— Zerfällt beim Erhitzen mit festem Natron in Butylamin, CO_2, NH_3 usw. (SCH.). Liefert mit salpetriger Säure Allylessigsäure (W.). Läßt sich durch Einw. von Chlorwasserstoff und Methylalkohol und darauffolgende Entchlorung mit Silberoxyd in Piperidon überführen (E. FISCHER, ZEMPLÉN, *B.* **42**, 4886). — Nicht giftig (E. SA., H. SA; SCH., *B.* **17**, 2546). — $C_5H_{11}O_2N + HCl$. Tafeln oder Prismen. Kann großenteils unzersetzt destilliert werden (ACK.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (SCH., *B.* **17**, 2546). — $C_5H_{11}O_2N + AuCl_3$. Blaßgelbe Krystalle. Zersetzt sich um 130° unter Abscheidung von Gold. Schwer löslich in kaltem Wasser (H. SA.). — $C_5H_{11}O_2N + HCl + AuCl_3 + H_2O$. Dunkelgelbe monoklin prismatische (BUSZ, *B.* **31**, 778; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 391) Tafeln. F: 86—87° (G., A.). — $2C_5H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Tafeln. Leicht löslich in Wasser (E. SA., H. SA.; SCH.).

δ-Dimethylamino-n-valeriansäure-methylester $C_8H_{17}O_2N = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot[CH_2]_3\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben δ-Valerolacton beim Erhitzen der Ammoniumbase des δ-Dimethyl-amino-n-valeriansäure-methylbetains (s. u.) auf 230—240° (WILLSTÄTTER, KAHN, *B.* **37**, 1857). — Kp: 186—189°. Riecht nicht unangenehm basisch. Mit kaltem Wasser in jedem Verhältnis mischbar. — Wird von Wasser leicht verseift. Gibt ein krystallinisches Jodmethylat. — $C_8H_{17}O_2N + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Prismen (aus heißem Alkohol). F: 75°. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in heißem Alkohol.

δ-Dimethylamino-n-valeriansäure-hydroxymethylat, Ammoniumbase des δ-Dimethylamino-n-valeriansäure-methylbetains $C_8H_{19}O_3N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot[CH_2]_3\cdot CO_2H$. *B.* Das Bromid entsteht aus dem Brommethylat des δ-Dimethylamino-propylmalonsäure-diäthylesters $(CH_3)_3NBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 130° (W., K., *B.* **37**, 1855); behandelt man die wäßr. Lösung des Bromids mit Silberoxyd, so erhält man eine wäßr. Lösung des Dimethylaminovaleriansäure-methylbetains $C_8H_{17}O_2N$ (s. u.). — Bromid $C_8H_{18}O_2N\cdot Br$. Tafeln (aus absol. Alkohol). F: 184—187°. Leicht löslich in Wasser. — Pikrat s. Syst. No. 523. — Goldsalz. Blättchen oder Nadeln. — $2C_8H_{18}O_2N\cdot Cl + PtCl_4$. Hellrote Täfelchen und Prismen (aus Wasser). F: 225° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol.

Anhydrid, δ-Dimethylamino-n-valeriansäure-methylbetain $C_8H_{17}O_2N = \begin{matrix}(CH_3)_3N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ O\text{———}CO\cdot CH_2\end{matrix}$. *B.* Siehe in vorstehendem Artikel. — Sechseckige Tafeln mit $2H_2O$, die im Vakuum über Schwefelsäure langsam aber vollständig wasserfrei werden. Das krystallwasserhaltige Betain schmilzt bei 126—127°, das wasserfreie sintert über 200° zusammen und schmilzt unter Aufschäumen bei ca. 228°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem absol. Alkohol, reichlicher in warmem. Beim Erhitzen auf 230—240° entstehen δ-Dimethylamino-n-valeriansäure-methylester, δ-Valerolacton und Trimethylamin (W., K., *B.* **37**, 1856).

δ-Oxalamino-n-valeriansäure, N-[δ-Carboxy-butyl]-oxamidsäure $C_7H_{11}O_5N = HO_2C\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot[CH_2]_3\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Oxalsäuremonopiperidid oder N-[Cyan-acetyl]-piperidin mit Kaliumpermanganat auf dem Wasserbade (GUARESCHI, *J.* **1892**, 1691; *B.* **26** Ref., 92). — Prismen mit $2H_2O$ (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser bei 90—95° oder über Calciumchlorid. Schmilzt wasserhaltig bei 64°, wasserfrei bei 119—120°; zersetzt sich bei 160—170°. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Äther. — $AgC_7H_{10}O_5N$. Rechtwinklige Tafeln (aus warmem Wasser). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Gibt bei 160° Wasser ab. — $Ag_2C_7H_9O_5N$. Krystallinisches Pulver. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Beständig bei 100°, aber nicht am Lichte.

Sulfuryl-bis-[δ-amino-n-valeriansäure], N.N'-Bis-[δ-carboxy-butyl]-sulfamid $C_{10}H_{20}O_6N_2S = O_2S(NH\cdot CH_2\cdot[CH_2]_3\cdot CO_2H)_2$. *B.* Beim Eintragen (innerhalb 20 Stunden) einer Lösung von 12 g $KMnO_4$ in eine erwärmte Lösung von 6 g Schwefelsäuredipiperidid in 3 Liter Wasser (TÖHL, FRAMM, *B.* **27**, 2014). — Blättchen. F: 165°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 100° in Schwefelsäure und δ-Amino-n-valeriansäure. — $CuC_{10}H_{18}O_6N_2S + \frac{1}{2}H_2O$. Blaugrünes Pulver. F: 232°. Sehr wenig löslich. — $BaC_{10}H_{18}O_6N_2S + \frac{1}{2}H_2O$. Pulver. F: 246°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $PbC_{10}H_{18}O_6N_2S + \frac{1}{2}H_2O$. Glänzende Blättchen. F: 198°.

Dimethylester $C_{12}H_{24}O_6N_2S = O_2S(NH\cdot CH_2\cdot[CH_2]_3\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$. Blätter (aus verd. Alkohol). F: 81—82° (TÖHL, FRAMM, *B.* **27**, 2015).

Diäthylester $C_{14}H_{28}O_6N_2S = O_2S(NH\cdot CH_2\cdot[CH_2]_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Blätter. F: 69° (TÖHL, FRAMM, *B.* **27**, 2016).

Diamino-n-valeriansäuren und ihre Abkömmlinge.

2.5-Diamino-pentansäuren, α.δ-Diamino-butan-α-carbonsäuren, α.δ-Diamino-n-valeriansäuren, Ornithine $C_5H_{12}O_2N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$.

a) ***In salzsaurer Lösung rechtsdrehende α.δ-Diamino-n-valeriansäure, d-Ornithin*** $C_5H_{12}O_2N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben Benzoesäure bei mehrstündigem Kochen von Ornithursäure (Syst. No. 923), die beim Verfüttern von Benzoesäure an Hühner entsteht, mit starker Salzsäure (JAFFÉ, *B.* **10**, 1927; **11**, 408). Die durch Verfütterung von Furfurol an Hühner erhältliche α.δ-Bis-[pyromucyl-amino]-n-valeriansäure (Syst. No. 2574) zerfällt beim Kochen mit konz. Salzsäure oder Barytwasser in Brenzschleimsäure und Ornithin (JAFFÉ, COHN, *B.* **21**, 3464). Bei der Spaltung des d-Arginins (s. u.) durch Barytwasser, neben Harnstoff (E. SCHULZE, WINTERSTEIN, *B.* **30**, 2879; *H.* **26**, 1; HERZOG, *H.* **34**, 526; SÖRENSEN, ANDERSEN, *H.* **56**, 245; *C.* **1908** II, 680). Entsteht neben Harnstoff auch bei der Einw. von Leberpreßsaft (bezw. dem in der Leber von Säugetieren enthaltenem Enzym „Arginase") auf d-Arginin (KOSSEL, DAKIN, *H.* **41**, 325; **42**, 181); bei der Einw. von Leberpreßsaft auf dl-Arginin entsteht neben d-Ornithin und Harnstoff noch l-Arginin (RIESSER, *H.* **49**, 232, 239). — Sirup. Hat einen charakteristischen spermaähnlichen Geruch (J., C., *B.* **21**, 3465). Sehr zerfließlich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther (J., *B.* **10**, 1928). Optische Drehung des salzsauren Salzes s. u. — Die wäßr. Lösung des Ornithins reagiert stark alkalisch (J., *B.* **10**, 1928). Löst Silberoxyd und Kupferoxyd (J., *B.* **10**, 1928), wie auch gelbes Quecksilberoxyd (SCH., W., *H.* **26**, 10). Die wäßr. Lösungen des Ornithins werden gefällt durch Phosphorwolframsäure, Sublimat, Mercurinitrat, Kaliumwismutjodid und Goldchlorid; nicht gefällt durch Gerbsäure, Pikrinsäure und NESSLERS Reagens (SCH., W., *H.* **26**, 10). d-Ornithin wird durch längere Einw. von Baryt zum Teil racemisiert (SÖRENSEN, ANDERSEN, *H.* **56**, 249). Einw. von salpetriger Säure: SCH., W., *H.* **26**, 11. Bei der trocknen Destillation des Hydrochlorids $C_5H_{12}O_2N_2 + 2HCl$ im Chlorwasserstoffstrom oder im Vakuum entsteht Pyrrolidin (SCH., W., *H.* **34**, 133). Ornithin geht durch Anlagerung von Cyanamid in Arginin über (SCH., W., *B.* **32**, 3191). Bei der Einw. von Fäulnisbakterien entsteht Tetramethylendiamin (ELLINGER, *B.* **31**, 3183). — Zur Trennung von Lysin vgl.: SCH., *L. V. St.* **59**, 351; *H.* **47**, 512. — $C_5H_{12}O_2N_2 + HCl$. Blättchen (J., *B.* **10**, 1928). — $2C_5H_{12}O_2N_2 + 3HCl$. Kleine Nadeln (aus konz. wäßr. Lösung durch absol. Alkohol) (J., *B.* **10**, 1928). — $C_5H_{12}O_2N_2 + 2HCl$. Strahlige Krystallaggregate. Schwer löslich in Äthylalkohol, leicht in Methylalkohol. $[\alpha]_D^{10}$: +16,8° (0,5060 g in 10 ccm wäßr. Lösung) (SCH., W., *H.* **34**, 129). — $C_5H_{12}O_2N_2 + HNO_3$. Breite Blättchen (J., *B.* **11**, 409). — Phosphorwolframat. Gruppen feiner Nadeln (aus siedendem Wasser) (SCH., W., *H.* **34**, 132). — Acetat. F: 161—162°. Rechtsdrehend (KOSSEL, WEISS, *H.* **59**, 497). — Oxalat $4C_5H_{12}O_2N_2 + 3C_2H_2O_4$ (?). Kleine Nadeln und Blättchen (aus Wasser + Alkohol + Äther) (J., *B.* **10**, 1929). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — $C_5H_{12}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe kleinkrystallinische Masse. Leicht löslich in Wasser (SCH., W., *H.* **34**, 131).

In saurer Lösung rechtsdrehende α-Amino-δ-guanidino-n-valeriansäure, d-Arginin $C_6H_{14}O_2N_4 = H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. E. SCHULZE, WINTERSTEIN, *H.* **26**, 12; **34**, 142.

Vorkommen. In etiolierten Keimpflanzen der Fichte (Picea excelsa Lk.) (SCH., *H.* **22**, 435, 441; *B.* **29**, 1884; *Ch. Z.* **21**, 626) und der gemeinen Kiefer (Pinus silvestris L.) (SCH., *H.* **22**, 435; *Ch. Z.* **21**, 626). In den Keimpflanzen der Weißtanne (Abies pectinata D. C.) (SCH., *H.* **22**, 437; *Ch. Z.* **21**, 626). Im Samenkern von Pinus Cembra L. (SCH., HIESTAND, BISSEGGER, *L. V. St.* **67**, 72). Im Embryo des Weizenkorns (SCH., CASTORO, *H.* **41**, 467). Im Runkelrübensafte, daher in den Entzuckerungslaugen der Zuckerfabriken enthalten (v. LIPPMANN, *B.* **29**, 2651). In den Knollen der Steckrübe (Brassica Napus var. napobrassica) (SCH., *B.* **29**, 354, 1883 Anm. 2). In den Keimpflanzen von Lupinus luteus L., besonders in deren Cotyledonen (SCH., STEIGER, *B.* **19**, 1177; *H.* **11**, 44; SCH., *B.* **24**, 1098; *Ch. Z.* **21**, 626; *H.* **24**, 56; **30**, 301; **43**, 176; SCH., WINTERSTEIN, *H.* **33**, 567); desgleichen bei etiolierten jungen (6—7-tägigen) Keimpflanzen von Lupinus albus L. (N. WASSILJEW, *L. V. St.* **55**, 57; SCH., *H.* **30**, 276, 293), während diese bei fortschreitendem (ca. 2½-wöchigem) Alter das Arginin verlieren (SCH., *H.* **22**, 424; **30**, 275, 294; WA.). In etiolierten Keimpflanzen von Lupinus angustifolius L. (SCH., *H.* **24**, 109; SCH., WI., *H.* **33**, 573). In angekeimten Samen von Lupinus luteus L. und Lupinus albus L. (SCH., CASTORO, *H.* **38**, 221; **41**, 458, 464, 472). In unreifen Samen von Lupinus angustifolius L. (N. WASSILJEW, *Ber. Dtsch. Botan. Ges.* **26**a, 455). In unreifen Samen von Robinia pseudacacia (WA., *Ber. Dtsch. Botan. Ges.* **26**a, 455). In Erdnußkeimen (Arachis hypogaea L.) (SCH., CAS., *H.* **41**, 469). In 6—7-tägigen, nicht aber in 3—3½-wöchigen Keimpflanzen von Vicia sativa L. (SCH., *H.* **30**, 252, 257, 264). In ungekeimten Samen und in etiolierten Keimpflanzen von Pisum sativum L. (SCH., *H.* **30**, 270, 272; **47**, 538, 540, 546). In ungekeimten Samen und etiolierten Keimpflanzen der Sojabohne (Glycine Soja Sieb.) (SCH., *H.* **47**, 530, 533, 537). In der Fruchtschale von Phaseolus vulgaris L. vor der Reife der Samen und in den Samen (PFENNINGER, *Ber. Dtsch. Botan. Ges.* **27**, 228, 230). In der Wurzel von Ptelea trifoliata L. (SCH., *B.* **29**, 352). In den Knollen von Stachys Sieboldii Miq. (SCH., TRIER, *B.* **42**, 4659)

und von Kartoffeln (SCH., *L. V. St.* **59**, 335). In etiolierten Keimpflanzen des Kürbis (Cucurbita Pepo L.) (SCH., STEIGER, *H.* **11**, 59; SCH., *B.* **24**, 1098; *H.* **24**, 49). In den Samen der Sonnenblume (Helianthus annuus L.) (SCH., CAS., *H.* **41**, 465, 472), auch wenn sie im Dunkeln keimen (SCURTI, PARROZZANI, *G.* **38** I, 226; *C.* **1909** I, 775). In den Knollen des Topinamburs (Helianthus tuberosus L.) (SCH., *B.* **29**, 353). In den Knollen der Georgine (Dahlia variabilis Desf.) (SCH., *L. V. St.* **59**, 331). In der Wurzel von Cichorium Intybus L. (?) (SCH., *B.* **29**, 355). — Über den Arginin-Gehalt von Keimpflanzen vgl.: SCH., WINTERSTEIN, *H.* **33**, 568; SCH., *H.* **38**, 199. Bildung und Rolle des Arginins im Stoffwechsel der Pflanzen: SCH., CAS., *H.* **43**, 170. Das Arginin wird in Koniferen synthetisch aus den den Pflanzen dargebotenen Ammoniumsalzen und Nitraten gebildet (SUZUKI, *C.* **1900** II, 126). — d-Arginin findet sich ferner: In der Ochsenmilz (GULEWITSCH, JOCHELSOHN, *H.* **30**, 533). In den Extraktivstoffen des Hummerfleisches (SUZUKI, JOSHIMURA, JAMAKAWA, IRIE, *H.* **62**, 24). Im Krabbenextrakt (ACKERMANN, KUTSCHER, *C.* **1907** I, 982; II, 264). Unter den Verdauungsprodukten im Dünndarm von Hunden (KUTSCHER, SEEMANN, *H.* **34**, 539). Im Harn bei Phosphorvergiftung (?) (WOHLGEMUTH, *H.* **44**, 83, 428).

Bildung. d-Arginin entsteht bei der Säure-Hydrolyse von vielen pflanzlichen und tierischen Eiweißstoffen, so von Leukosin aus Weizenkorn (Syst. No. 4811) (OSBORNE, CLAPP, *C.* **1907** I, 485; *Fr.* **47**, 81), von Legumelin aus Erbsen (Syst. No. 4811) (OSB., HEYL, *C.* **1908** II, 1937), von Legumelin aus Sojabohnen (Syst. No. 4811) (OSB., LEAVENWORTH, BRAUTLECHT, *Amer. Journ. Physiology* **23**, 198), von Conglutin α aus Lupinus luteus (Syst. No. 4812) (HEDIN, *H.* **21**, 162; OSB., LEAV., BR.), von Vignin aus Vigna sinensis (Syst. No. 4812) (OSB., HEYL, *C.* **1908** II, 1188), von Vicilin aus Erbsen (Syst. No. 4812) (OSB., HEYL, *C.* **1908** II, 1937), von Glycinin aus Sojabohnen (Syst. No. 4812) (OSB., CL., *C.* **1908** I, 50; *Fr.* **48**, 628; OSB., LEAV., BR.), von Amandin aus Prunus amygdalus (Syst. No. 4812) (OSB., CL., *C.* **1908** I, 1188; OSB., LEAV., BR.), von Excelsin aus Paranüssen (Syst. No. 4812) (OSB., CL., *C.* **1907** II, 1799; *Fr.* **48**, 622; OSB., LEAV., BR.), von krystallisiertem Globulin aus Samen des Kürbis (Curcurbita maxima) (Syst. No. 4812) (OSB., CL., *C.* **1908** I, 50; *Fr.* **49**, 151), von Globulin aus Ricinussamen (Syst. No. 4812) (OSB., LEAV., BR.), von Globulin aus Baumwollsamen (Syst. No. 4812) (OSB., LEAV., BR.), von Edestin aus Hanfsamen (Syst. No. 4812) (E. SCHULZE, WINTERSTEIN, *H.* **33**, 556; ABDERHALDEN, *H.* **37**, 502; KOSSEL, PATTEN, *H.* **38**, 42), von Desaminoedestin (Syst. No. 4812) (TRAXL, *M.* **29**, 65), von Legumin aus Erbsensamen (Syst. No. 4812) (OSB., CL., *C.* **1907** II, 615; *Fr.* **48**, 697; OSB., HEYL, *C.* **1908** II, 1368), von Legumin aus Wickensamen (OSB., HEYL, *C.* **1908** II, 1368), von Phaseolin aus Phaseolus vulgaris (Syst. No. 4812) (OSB., CL., *C.* **1908** I, 1187; *Fr.* **48**, 106), von Glutenin aus Weizenmehl (Syst. No. 4812a) (KOSSEL, KUTSCHER, *H.* **31**, 195; OSB., CL., *C.* **1907** I, 485; *Fr.* **47**, 81), von Glutenfibrin aus Weizenmehl (Syst. No. 4813) (KO., KU.), von Gliadin aus Weizenmehl (Syst. No. 4813) (KO., KU.; ABD., SAMUELY, *H.* **44**, 276; OSB., CL., *C.* **1907** I, 485; *Fr.* **47**, 81), von Roggenprolamin („Gliadin aus Roggenmehl") (Syst. No. 4813) (OSB., CL., *C.* **1908** I, 1189), von Hordein aus Gerste (Syst. No. 4813) (OSB., CL., *C.* **1907** II, 1799; *Fr.* **47**, 596; KLEINSCHMITT, *H.* **54**, 111), von Zein aus Mais (Syst. No. 4813) (OSB., CL., *C.* **1908** I, 1188; OSB., LEAV., BR.), von Proteinen, die aus Samen der Pinus Thunbergii Parl. und der Cryptomeria japonica Don. dargestellt werden (SUZUKI, *C.* **1900** II, 126), von Ovalbumin aus Hühnerei (Syst. No. 4825) (HUGOUNENQ, GALIMARD, *C. r.* **143**, 242; OSB., LEAV., BR.; SKRAUP, HUMMELBERGER, *M.* **30**, 127), von Conalbumin aus Hühnerei (Syst. No. 4827) (OSB., LEAV., BR.), von BENCE-JONESschem Eiweißkörper (Syst. No. 4828) (ABDERHALDEN, ROSTOSKI, *H.* **46**, 135; GRUTTERINK, WEEVERS DE GRAAFF, *H.* **46**, 479), von Fibrinokyrin (Syst. No. 4828) (SIEGFRIED, *H.* **48**, 67), von Serumglobulin aus Pferdeblut oder von dem entsprechenden Desaminoglobulin (Syst. No. 4828) (LAMPEL, *M.* **28**, 628; L., SKRAUP, *M.* **30**, 365), von Protalbumose aus Witte-Pepton (Syst. No. 4830) (LEVENE, *C.* **1906** I, 766), von Ei-Protalbinsäure (Syst. No. 4830) (SKR., HUM., *M.* **30**, 127), von Lysalbinsäure (im neueren Sinne) (Syst. No. 4830) (SKR., HUM., *M.* **30**, 127), von Plastein aus Witte-Pepton (Syst. No. 4830) (LEVENE, VAN SLYKE, *Bio. Z.* **13**, 473), von Ei-Lysalbinpepton (Syst. No. 4831) (SKR., HUM., *M.* **30**, 127), von Pepsinglutinpepton (Syst. No. 4831) (SCHEERMESSER, *H.* **41**, 86), von Trypsinglutinpepton (Syst. No. 4831) (SIEGFRIED, *H.* **35**, 187; *C.* **1903** I, 1144), von Glutokyrin (Syst. No. 4831) (SIE., *C.* **1903** I, 1145; *H.* **43**, 44; SIE., PILZ, *H.* **58**, 224), von den Trypsinfibrinpeptonen α und β aus Witte-Pepton (Syst. No. 4831) (F. MÜLLER, *H.* **38**, 280, 285), von Thymushiston (Syst. No. 4832) (LAWROW, *H.* **28**, 392; KO., KU., *H.* **31**, 190; ABD., RONA, *H.* **41**, 283), von Gadus-Histon (Syst. No. 4832) (KO., KU., *H.* **31**, 193), von Lota-Histon (Syst. No. 4832) (EHRSTRÖM, *H.* **32**, 354), von Histopepton (Syst. No. 4832) (KO., PRINGLE, *H.* **49**, 319), von histonähnlicher Substanz aus Thunfischsperma (Syst. No. 4832) (DEZANI, *C.* **1909** I, 34), von Clupein (Syst. No. 4833) (KO., *H.* **26**, 588; KO., KU., *H.* **31**, 183; GOTO, *H.* **37**, 112; KO., PRINGLE, *H.* **49**, 302, 311), von α- und β-Clupeon (Syst. No. 4833) (KO., PR., *H.* **49**, 312; KO., DAKIN, *H.* **42**, 185), von Cyclopterin (Syst. No. 4833) (KO., KU., *H.* **31**, 187), von α- und β-Cyprinin (Syst. No. 4833) (KO., DA., *H.* **40**, 567), von Salmin (Syst. No. 4833) (KO., KU., *H.* **31**, 181; KO., DA., *H.* **41**, 413; TAYLOR, *C.* **1909** I, 1416) [das so entstehende Arginin

bildet im Verhältnis zum hydrolysierten Salmin 87,4% (Ko., Da.), 91,73% (T.)], von Scombrin (Syst. No. 4833) (Ko., Da., *H.* **44**, 345; Ko., Pr., *H.* **49**, 310), von Sturin (Syst. No. 4833) (Ko., *H.* **22**, 184; Ko., Ku., *H.* **31**, 184), von Chondromucoid (Syst. No. 4835) (Mayeda, *H.* **58**, 485), von Glutin (Leim, Gelatine) (Syst. No. 4836) (Hedin, *H.* **21**, 161; Ko., Ku., *H.* **31**, 204; Hart, *H.* **33**, 358; Hugounenq, Morel, *C. r.* **149**, 42) und Desaminoglutin (Syst. No. 4836) (Skraup, *M.* **27**, 660; **28**, 455), von Elastin (Syst. No. 4837) (Ko., Ku., *H.* **25**, 551), von Gorgonin (Cornein) (Syst. No. 4837) (Henze, *H.* **38**, 66), von Keratin aus Hornsubstanz (Syst. No. 4837) (Hedin, *H.* **21**, 160; Abd., Voitinovici, *H.* **52**, 366) und aus Ringelnattereiern (Syst. No. 4837) (Galimard, *C.* **1905** II, 58), von Roßhaaren (Argiris, *H.* **54**, 92), von Neurokeratin (Syst. No. 4837) (Argiris, *H.* **54**, 91), von Koilin (Syst. No. 4837) (v. Knaffl-Lenz, *H.* **52**, 472), von Seidenfibroin (Syst. No. 4837) (E. Fischer, Skita, *H.* **35**, 223; Suzuki, Yoshimura, Inouye, *C.* **1909** II, 631), von Seidenleim (Sericin) (Syst. No. 4837) (E. F., Sk.), von Spongin (Syst. No. 4837) (Ko., Ku., *H.* **31**, 205), von Oxyhämoglobin aus Pferdeblut (Syst. No. 4840) (Abd., *H.* **37**, 490), von Globin (Syst. No. 4840) (Lawrow, *B.* **34**, 102), von Globinokyrin (Syst. No. 4840) (Kirbach, *H.* **50**, 144, 161), von Nucleoproteiden (Syst. No. 4842) aus der Leber (Wohlgemuth, *H.* **44**, 532), aus der Milz (Levene, Mandel, *Bio. Z.* **5**, 43; *C.* **1907** II, 923), aus der Milchdrüse (Mandel, *Bio. Z.* **23**, 249), von Casein (Syst. No. 4845) (Osborne, Leavenworth, Brautlecht, *Amer. Journ. Physiology* **23**, 194), von Chlorcasein (Syst. No. 4845) (Panzer, *H.* **33**, 144), von Desaminocasein (Syst. No. 4845) (Skraup, Hörnes, *M.* **27**, **646**), von Vitellin aus Hühnerei (Syst. No. 4846) (Levene, Alsberg, *C.* **1906** II, 1343; Hugounenq, *C. r.* **142**, 174; *A. ch.* [8] **8**, 120; Osb., Leav., Br.), von amyloider Substanz aus degenerierter Leber (Syst. No. 4847) oder Milz (Mayeda, *H.* **58**, 476, 483; vgl. Neuberg, *C.* **1904** II, 1576), von Pseudomucin (Syst. No. 4847) (Otori, *H.* **42**. 457; **43**, 80), von Clupeovin (Syst. No. 4848) (Hugounenq, *C. r.* **138**, 1063; **143**, 693), von Ranovin (Syst. No. 4848) (Galimard, *C. r.* **138**, 1354). — d-Arginin entsteht ferner aus den Eiweißkörpern des Samens von Croton Tiglium L. durch Einw. eines darin enthaltenen proteolytischen Enzyms tryptischer Natur (Scurti, Parrozzani, *G.* **37** I, 500). Bei der Selbstgärung der Hefe (Kutscher, *H.* **32**, 72). Bei der Verdauung des Fibrins (Syst. No. 4828) durch Trypsin (Ku., *H.* **25**, 200) oder Papayotin (Emmerling, *B.* **35**, 697; Ku., Lohmann, *H.* **46**, 385), sowie durch Einw. des Bacillus fluorescens liquefaciens (E., Reiser, *B.* **35**, 701). Aus Protaminen (Syst. No. 4833) durch Einw. von Trypsin (Ko., *H.* **25**, 190). Aus Clupein (Syst. No. 4833) bei der Hydrolyse durch ein Extrakt der Darmschleimhaut des Hundes (Ko., Dakin, *H.* **42**, 186). Aus Casein (Syst. No. 4845) durch Verdauung mit Pepsin oder Trypsin (Bissegger, Stegmann, *H.* **58**, 147). — Über weitere Bildungen aus Eiweißstoffen vgl. Abderhaldens Biochemisches Handlexikon, Bd. IV [Berlin 1911], S. 620—623.

Synthetisch wird d-Arginin erhalten aus d-Ornithin und Cyanamid in wäßr. Lösung in Gegenwart von etwas $Ba(OH)_2$ (E. Schulze, Winterstein, *B.* **32**, 3191; *H.* **34**, 134).

Darstellung, Abscheidung, Nachweis, Bestimmung. Darstellung von d-Arginin aus Edestin: E. Fischer, Suzuki, *B.* **38**, 4187; Riesser, *H.* **49**, 211; aus etiolierten Keimpflanzen von Lupinus luteus: Schulze, Winterstein, *H.* **35**, 314; aus Heringstestikeln: Gulewitsch, *H.* **27**, 180. Fällung von Arginin in Gemeinschaft mit anderen Basen durch Phosphorwolframsäure und weitere Behandlung des Niederschlags vgl. außerdem: Hedin, *H.* **20**, 187; **21**, 155 Anm. 2; Schulze, *L. V. St.* **59**, 344; *H.* **47**, 509. Trennung von Arginin + Histidin (Syst. No. 3776) vom Lysin (S. **435**) durch Fällung mit Silbernitrat (bezw. -sulfat) und Baryt: Kossel, *H.* **25**, 177; Weiss, *H.* **52**, 110. Trennung des Arginins vom Histidin: 1. durch Versetzen mit überschüssigem Silbernitrat und fraktionierte Fällung mit Baryt: Ko., Ku., *H.* **31**, 171; W., *H.* **52**, 111; 2. durch Fällung des Histidins mit Quecksilbersulfat in schwefelsaurer Lösung: Ko., Patten, *H.* **38**, 40. Trennung von Arginin + Lysin vom Histidin durch Fällung des letzteren mit Quecksilberchlorid in Gegenwart von Kohlendioxyd: Ko., *H.* **25**, 176. Trennung des Arginins vom Lysin durch Fällung mit Silbernitrat und Baryt: Ko., *H.* **25**, **177**. — Für Isolierung, Nachweis und Bestimmung des Arginins eignen sich am besten das Mononitrat $C_6H_{14}O_2N_4 + HNO_3 + \frac{1}{2}H_2O$ (Schulze, Steiger, *B.* **19**, 1177; *H.* **11**, 45; Ko., Ku., *H.* **31**, 174), das Arginin-Cuprinitrat-Doppelsalz (Sch., St.; vgl. Riesser, *H.* **49**, 214), das basische (He., *H.* **21**, 167) oder das saure (Gu., *H.* **27**, 181) Arginin-Silbernitrat-Doppelsalz (vgl. dazu R., *H.* **49**, 214) und das Pikrolonat (Steudel, *H.* **37**, 219; **44**, 157; Weiss, *H.* **52**, 113) bezw. das Pikrat (R., *H.* **49**, 215). Zur quantitativen Bestimmung ist auch eine Kjeldahl-Bestimmung im Sulfat geeignet (Ko., Ku., *H.* **31**, 173, 174; W., *H.* **52**, 113, 114). Bestimmung von Arginin in Proteinstoffen oder in Organen durch Oxydation zu Guanidin mittels Calciumpermanganats und Wägung des Guanidiniumpikrats oder Stickstoffbestimmung im Guanidin nach Kjeldahl: Orglmeister, *B. Ph. P.* **7**, 23. — Über Darst., Reinigung und Bestimmung des Arginins vgl. ferner Abderhaldens Biochemisches Handlexikon, Bd. IV [Berlin 1911], S. 624 und Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. II [Berlin, Wien 1910], S. 498, 502, 506, 518.

Physikalische Eigenschaften, chemisches Verhalten. Rosettenartig gruppierte Tafeln und dünne Prismen. Zersetzt sich bei 207—207,5° (korr.) (Gulewitsch, *H.* **27**, 184). Leicht

löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol (GU.). Wird eine wäßr. 9,579 %ige Lösung von salzsaurem d-Arginin mit so viel Barythydrat versetzt, daß nach Verbindung desselben mit der Salzsäure des gelösten Salzes noch $^3/_4$ Mol. $Ba(OH)_2$ übrig bleiben, so beträgt für das freie d-Arginin $[\alpha]_D^{20}$: +11,37° (GU.). Drehung der Salze s. unten bei diesen. Versuche zur Bestimmung der elektrolytischen Dissoziation als Base und als Säure: KANITZ, *H.* **47**, 494. Arginin zieht begierig Kohlendioxyd aus der Luft an (SCHULZE, STEIGER, *H.* **11**, 47; GU., *H.* **27**, 184). Salzbildung mit Farbstoffsäuren: SUIDA, *H.* **50**, 182. — d-Arginin wird beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure racemisiert (KUTSCHER, *H.* **32**, 478; RIESSER, *H.* **49**, 222). Gibt bei der Oxydation mit Bariumpermanganat Guanidin (BÉNECH, KU., *H.* **32**, 278), γ-Guanidino-buttersäure und Bernsteinsäure (KU., *H.* **32**, 413). Wird durch Natronlauge oder Barytwasser in d-Ornithin und Harnstoff zersetzt (E. SCHULZE, LIKIERNIK, *B.* **24**, 2702; SCH., WINTERSTEIN, *B.* **30**, 2879; *H.* **26**, 2; **34**, 143; SÖRENSEN, ANDERSEN, *C.* **1908** II, 680; *H.* **56**, 244; KOSSEL, WEISS, *H.* **59**, 497); die gleiche Spaltung bewirkt Arginase (KOSSEL, DAKIN, *H.* **41**, 321; **42**, 181). Salpetrige Säure entwickelt mit Arginin Stickstoff (SCH., STEIGER, *H.* **11**, 59). Bindung von Kohlendioxyd durch Arginin in Gegenwart von Kalkmilch: SIEGFRIED, NEUMANN, *H.* **54**, 432. — Übergang des Arginins in Harnstoff innerhalb des Tierorganismus: THOMPSON, *C.* **1905** I, 892; II, 1810. Über physiologisch-chemisches Verhalten s. ferner ABDERHALDENS Biochemisches Handlexikon, Bd. IV [Berlin 1911], S. 625. — Nachweis und Bestimmung s. S. 422.

Salze des d-Arginins. $C_6H_{14}O_2N_4 + HCl$. Monokline (HAUSHOFER, *H.* **11**, 53) tafelförmige Krystalle. Leicht löslich in Wasser (E. SCHULZE, STEIGER, *H.* **11**, 52). $[\alpha]_D$: +11,45° (in Wasser; c = 8) (SCH., ST.; SCH., *H.* **29**, 329); $[\alpha]_D^{20}$: +10,70° (in Wasser; p = 9,303) (GULEWITSCH, *H.* **27**, 187, 368). — $C_6H_{14}O_2N_4 + HCl + H_2O$. Tafelförmige rhomboederähnliche Krystalle (HEDIN, *H.* **21**, 156). Das entwässerte Salz sintert bei 208° stark zusammen und schmilzt (unter Zers.) einige Grade höher (GULEWITSCH, *H.* **27**, 186). Sehr leicht löslich in Wasser (HE., *H.* **21**, 156; GU.), leichter in kaltem als in heißem 85 %igem Alkohol (Übergang in das krystallwasserfreie Salz ?) (GU.). — $C_6H_{14}O_2N_4 + HNO_3 + {}^1/_2 H_2O$. Sehr feine Nadeln (aus Wasser oder aus Wasser + Alkohol + Äther). F: 126° RIESSER, *H.* **49**, 217). Stark hygroskopisch (R.). Löslich in ca. 2 Tln. Wasser von 16° (HE., *H.* **21**, 156). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem 85 %igen Alkohol (GU.); schwer löslich in starkem Alkohol (SCH., ST.). $[\alpha]_D^{19}$: +9,95° (in Wasser; c = 10) (SCH., ST.; SCH.); $[\alpha]_D^{20}$: +9,31° (in Wasser; p = 9,863) (GU., *H.* **27**, 190, 368). Eignet sich zum Nachweis und zur Bestimmung von d-Arginin (KOSSEL, KUTSCHER, *H.* **31**, 174; R.). — $C_6H_{14}O_2N_4 + 2 HNO_3$. Farblose Nadeln oder warzenförmige Drusen oder mikroskopische Täfelchen. F: 144,5—145° (Zers.) (GU.), 150° (R.). — $3 C_6H_{14}O_2N_4 + 2 H_3PO_4 + 24 WO_3 + 10 H_2O$. Sehr kleine Prismen (aus Wasser). Löslichkeit in Wasser und in verd. Schwefelsäure verschiedener Konzentration und Bedingungen zur Fällung aus diesen Lösungen: GU. — Carbonat. Undeutlich strahlig-krystallinische Masse (R.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — Pikrolonat s. bei Pikrolonsäure, Syst. No. 3561. — $2 C_6H_{14}O_2N_4 + CuSO_4 + 5{}^1/_2 H_2O$. Hellblaue Nadeln. F: ca. 110° (GU.). Verliert fast das ganze Krystallwasser bei 150° (SCH., ST.). Das entwässerte Salz zersetzt sich bei 235—238° (GU.). Nicht ganz leicht löslich in kaltem Wasser (SCH., ST.). — $2 C_6H_{14}O_2N_4 + Cu(NO_3)_2 + 3$ oder $3{}^1/_2 H_2O$ (GU.; vgl. SCH., *H.* **29**, 331; SÖRENSEN, ANDERSEN, *H.* **56**, 244; *C.* **1908** II, 680). Sehr kleine, dunkelblaue, monokline (HAUSHOFER, *H.* **11**, 51) Nädelchen (aus Wasser). Verliert den größten Teil des Krystallwassers über H_2SO_4 (HE., *H.* **20**, 191; GU.). Schmilzt krystallwasserhaltig bei 113°, entwässert bei 232—234° (unter Zers.) (GU.; R.). 1 Tl. löst sich bei 13° in 95,5 Tln. Wasser (GU.). Geeignet für Nachweis und Bestimmung von d-Arginin (R.). — $C_6H_{14}O_2N_4 + AgNO_3 + {}^1/_2 H_2O$. Aggregate von Prismen. Verliert das Krystallwasser bei 100° (HE., *H.* **20**, 188). Zersetzt sich bei 164° (GU.). Löslich bei 16° in 81 (HE., *H.* **21**, 156), bei 16° bis 16,5° in 88,7 (GU.) Tln. Wasser; in heißem Wasser viel leichter löslich als in kaltem, unlöslich in Alkohol und Äther (HE., *H.* **20**, 188; GU.). Zur Isolierung von d-Arginin geeignet (HE., *H.* **21**, 167; vgl.: GU.; R.). — $C_6H_{14}O_2N_4 + HNO_3 + AgNO_3$. Lange feine Nadeln. F: 184° (Zers.) (SCHEERMESSER, *H.* **41**, 89), 183° (R.). Löst sich bei 15,5—16° in 7,27 Tln. Wasser (GU.); unlöslich in Alkohol und Äther (HE., *H.* **20**, 191). $[\alpha]_D^{20}$: +5,60° (in wäßr. Lösung; p = 8,112) (GU.), +6,30° (c = 1,339) (SCHEE.). Eignet sich zur Reindarstellung des d-Arginins (GU.; R.). — d-Arginin-Quecksilberchlorid. F: 186—189° (GU.).

Dibenzoyl-d-arginin $C_{20}H_{22}O_4N_4 = C_6H_{12}O_2N_4(CO \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Durch Schütteln von salpetersaurem d-Arginin mit Benzoylchlorid und Natronlauge (GU., *H.* **27**, 209). — Nadeln oder Tafeln (aus Wasser). F: 217—218°. Löslich in 750 Tln. kochendem Wasser, leichter löslich in heißem Alkohol.

β-Naphthalinsulfonsäure-derivat des d-Arginins $C_{16}H_{20}O_4N_4S = C_6H_{13}O_2N_4 \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus d-Arginin, β-Naphthalinsulfonsäure-chlorid und Natronlauge (RIESSER, *H.* **49**, 220). — Weißes Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: 87—88°.

[d-Arginin]-methylester $C_7H_{16}O_2N_4 = H_2N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man behandelt salpetersaures Arginin in methylalkoh. Lösung mit HCl

und zerlegt das entstehende Hydrochlorid des Methylesters mit Natriummethylat (E. FISCHER, SUZUKI, C. **1905** I, 355). — Zur Darst. vgl. F., S., B. **38**, 4187. — Sirup. — Gibt beim Stehen ein Prod., das ein gegen 218° unter Zers. schmelzendes Pikrat und ein bei 189° unter Zers. schmelzendes Nitrat liefert (F., S., B. **38**, 4189). — $C_7H_{16}O_2N_4 + 2\,HCl$. Farblose Nadeln oder Prismen (aus wenig Alkohol + Äther). F: 195° (korr.) (unter Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Äthylalkohol und Methylalkohol, sonst schwer löslich.

[d-Arginin]-N-carbonsäure $C_7H_{14}O_4N_4 = H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO_2H)\cdot CO_2H$. *B.* Das Calciumsalz entsteht aus Arginin und Kohlendioxyd in Gegenwart von Kalkmilch (SIEGFRIED, *H.* **46**, 409). — $CaC_7H_{12}O_4N_4 + \frac{1}{2}H_2O$.

l-Arginin s. u., dl-Arginin s. u.

b) ***l-Ornithin*** $C_5H_{12}O_2N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$.

In saurer Lösung linksdrehende α-Amino-δ-guanidino-n-valeriansäure, l-Arginin $C_6H_{14}O_2N_4 = H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einwirkung von Leberpreßsaft (Arginase) auf kohlensaures dl-Arginin in Wasser bei 37° bleibt das l-Arginin bestehen, während das d-Arginin in d-Ornithin und Harnstoff gespalten wird (RIESSER, *H.* **49**, 232). — $C_6H_{14}O_2N_4 + HNO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. F: 126°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Äther. $[\alpha]_D^{20}$: —16,65° (c = 1,0514; in Wasser in Gegenwart von 3 Mol.-Gew. überschüssiger HNO_3). — $C_6H_{14}O_2N_4 + 2\,HNO_3$. Krystalle. F: 151° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser. — Pikrat s. Syst. No. 523. — Pikrolonat s. Syst. No. 3561. — $2\,C_6H_{14}O_2N_4 + Cu(NO_3)_2 + 3\,H_2O$. Krystalle. Wird bei 112° wasserfrei, ohne zu schmelzen. F: 234°. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $C_6H_{14}O_2N_4 + HNO_3 + AgNO_3$. Nadeln. F: 183° (Zers.). Schwärzt sich am Licht.

β-Naphthalinsulfonsäure-derivat des l-Arginins $C_{16}H_{20}O_4N_4S = C_6H_{13}O_2N_4\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus l-Arginin, β-Napthalinsulfonsäure-chlorid und Natronlauge (RIESSER, *H.* **49**, 236). — Krystallpulver (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 82—83° zu einer zähen Flüssigkeit.

d-Arginin s. S. 420, dl-Arginin s. u.

c) ***Inaktive α.δ-Diamino-valeriansäure, dl-Ornithin*** $C_5H_{12}O_2N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Durch 12-stdg. Erhitzen von α-Brom-δ-phthalimido-n-valeriansäure mit bei 0° gesättigtem wäßr. Ammoniak auf 50—55°, Verdampfen der Lösung und 12-stdg. Erhitzen des Rückstandes mit konz. Salzsäure auf 100° (E. FISCHER, *B.* **34**, 462). Die Monobenzoylverbindung $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ entsteht aus α-Brom-δ-benzoylamino-n-valeriansäure und gesättigtem wäßr. Ammoniak durch 3-tägige Einw. bei gewöhnlicher Temp. (E. FISCHER, ZEMPLÉN, *B.* **42**, 1025); man verseift die Benzoylverbindung durch Kochen mit konz. Salzsäure am Rückflußkühler (E. F., Z., *B.* **42**, 4886). Man kondensiert Natrium-Phthalimidomalonsäurediäthylester mit [γ-Brompropyl]-phthalimid, verseift das Produkt mit NaOH und zersetzt das erhaltene Natriumsalz der Säure $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ mit Salzsäure auf dem Wasserbade (SÖRENSEN, *C.* **1903** II, 35; *H.* **44**, 450). Aus 3-Amino-2-oxopiperidin mit 20%iger Salzsäure bei 100° (E. F., Z., *B.* **42**, 4888). Beim Erhitzen von schwefelsaurem d-Arginin mit ca. 50%iger Schwefelsäure im Druckrohr auf 160—180° in geringer Menge, neben dl-Arginin und anderen Produkten (RIESSER, *H.* **49**, 222, 240). Bei der Fäulnis des d-Arginins (ACKERMANN, *H.* **56**, 309). Aus schwefelsaurem Clupein (Syst. No. 4833) nach 20-tägigem Stehen mit Barythydrat in Wasser bei 40° (KOSSEL, WEISS, *H.* **59**, 497; vgl. auch *H.* **60**, 311). Bei längerer Einw. von Baryt auf d-Ornithin (SÖRENSEN, ANDERSEN, *H.* **56**, 249). — $C_5H_{12}O_2N_2 + HCl$. Nädelchen. F: 215° (WEISS, *H.* **59**, 500). — $2\,C_5H_{12}O_2N_2\ H_2SO_4$. Krystalle. F: 213°. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Äther. 100 Tle. 60-volumprozentiger Alkohol lösen ca. $2\frac{1}{2}$ Tle. (Ko., W., *H.* **59**, 497). — $C_5H_{12}O_2N_2 + HNO_3$. Nadeln. F: 183° (W.). — Acetat $C_5H_{12}O_2N_2 + C_2H_4O_2$. Blättchen (aus Wasser). F: 163—164° (W.). — Oxalat $2\,C_5H_{12}O_2N_2 + C_2H_2O_4$. Tafeln. F: 218° (W.). — Pikrate s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — Pikrolonat s. bei Pikrolonsäure, Syst. No. 3561. — $2\,C_5H_{12}O_2N_2 + CuSO_4 + H_2O$. Krystallinische Masse. F: 204—205° (unter Zers.) (W.). — $2\,C_5H_{12}O_2N_2 + Cu(NO_3)_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Tiefblaue Krystalle (aus Wasser). Sintert bei 160°, schmilzt bei 167—168° (W.). — $C_5H_{12}O_2N_2 + HNO_3 + AgNO_3$. Weiße Nadeln. Zersetzt sich bei 130°, schmilzt unscharf bei 175° (W.). — $C_5H_{12}O_2N_2 + 2\,HCl + 2\,AuCl_3 + H_2O$. Dunkelorangefarbene Krystalle. Zersetzt sich bei 173—175° unter Aufschäumen. Ziemlich leicht löslich (ACKERMANN, *H.* **56**, 309). — $C_5H_{12}O_2N_2 + 2\,HCl + PtCl_4$. Krystalle (ACK., *H.* **56**, 310; Ko., W., *H.* **60**, 316).

Eine Diamino-n-valeriansäure, die vielleicht mit Ornithin identisch ist, s. S. 425.

Inaktive α-Amino-δ-guanidino-n-valeriansäure, dl-Arginin $C_6H_{14}O_2N_4 = H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Findet sich neben d-Arginin (S. 420) unter den Produkten der tryptischen Verdauung von Fibrin (Syst. No. 4828) (KUTSCHER, *H.* **28**, 90;

32, 476). Entsteht aus d-Arginin durch Erhitzen mit der 5-fachen Menge konz. Schwefelsäure bis zum beginnenden Sieden oder durch Erhitzen des entwässerten Mononitrats auf 210—220° (15—20 Minuten) (Ku., *H.* **32**, 478). Beim Erhitzen von schwefelsaurem d-Arginin mit ca. 50%iger Schwefelsäure im Druckrohr auf 160—180° (Riesser, *H.* **49**, 222). — Das Carbonat des dl-Arginins gibt bei der Einw. von Leberpreßsaft (Arginase) l-Arginin, d-Ornithin und Harnstoff (R., *H.* **49**, 232). — $C_6H_{14}O_2N_4 + HNO_3$. Vierseitige Säulen oder Tafeln. Krystallisiert wasserfrei (Ku., *H.* **28**, 90, 91). Sintert bei 206°, schmilzt vollständig unter Zers. bei 211° (Ku., *H.* **28**, 91), 217° (R.), 218° (unkorr.) (Kossel, Weiss, *H.* **59**, 495). 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 5,8 Tle. (Ku., *H.* **28**, 90), bei 12° 4,6 Tle. (Ku., *H.* **32**, 478). Durch Schmelzpunkt und Löslichkeit von den aktiven Formen sehr verschieden; zu Nachweis und Trennung geeignet (R.). — $C_6H_{14}O_2N_4 + 2HNO_3$. Krystalle. F: 151°. Sehr leicht löslich in Wasser (R.). — Pikrat s. Syst. No. 523. — Pikrolonat s. Syst. No. 3561. — $2C_6H_{14}O_2N_4 + Cu(NO_3)_2 + 2H_2O$. Blaue Krystalle. Verliert das Wasser im Vakuum über H_2SO_4. F: 226°. Leicht löslich in Wasser (Schenk, *H.* **43**, 73). — $2C_6H_{14}O_2N_4 + Cu(NO_3)_2 + 3H_2O$. Blaue Krystalle. F: 228—229°. Schwer löslich in Wasser (R.). — $2C_6H_{14}O_2N_4 + AgNO_3 + 2HNO_3 + {}^1/_2H_2O$. Nadeln. F: 170—172° (Zers.) (R.).

β-Naphthalinsulfonsäure-derivat des dl-Arginins $C_{16}H_{20}O_4N_4S = C_6H_{13}O_2N_4 \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$. Krystallisiert mit $^1/_2$ Mol. Wasser. Der Schmelzpunkt wurde unscharf zwischen 82° und 120° wechselnd gefunden. Sehr leicht löslich in Alkohol (Riesser, *H.* **49**, 227).

4.5-Diamino-pentansäure, γ.δ-Diamino-butan-α-carbonsäure, γ.δ-Diamino-n-valeriansäure $C_5H_{12}O_2N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man reduziert das Prod. der Einw. von N_2O_4 auf Allylessigsäure mit Zinn und Salzsäure (Jegorow, Ж. **35**, 969; *C.* **1904** I, 259). — $C_5H_{12}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln.

γ.δ-Diamino-n-valeriansäure-äthylester $C_7H_{16}O_2N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man reduziert das Produkt der Einw. von N_2O_4 auf Allylessigsäureäthylester mit Zinn und Salzsäure (Jegorow, Ж. **35**, 968; *C.* **1904** I, 259). — $C_7H_{16}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln.

x.x-Diamino-pentansäure, x.x-Diamino-butan-α-carbonsäure, x.x-Diamino-n-valeriansäure $C_5H_{12}O_2N_2 = (H_2N)_2C_4H_7 \cdot CO_2H$ [möglicherweise identisch mit dl-Ornithin (S. 424) (Riesser, *H.* **49**, 244)]. *B.* Bei 20-stdg. Erhitzen von β-Vinyl-acrylsäure mit bei 0° gesättigtem wäßr. Ammoniak auf 150° (E. Fischer, Raske, *B.* **38**, 3608). — Dunkelgelber Sirup. Unlöslich in Äther, schwer löslich in Äthylalkohol, leicht in Methylalkohol und Wasser; die wäßr. Lösung reagiert alkalisch (F., Ra.). Gibt in salzsaurer Lösung keine Fällung mit Gold- und Platinsalzen (F., Ra.). — Pikrate s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

Verbindung C_5H_7ON. *B.* Aus der x.x-Diamino-n-valeriansäure (s. o.) bei 2—3-stdg. Erhitzen auf 150° (E. Fischer, Raske, *B.* **38**, 3610). — Farblose Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 51—53° (korr.). Im Vakuum unzersetzt destillierbar. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Essigester, Benzol, Pyridin, löslich in Äther, sehr wenig löslich in kaltem Ligroin. — Die wäßr. Lösung reagiert auf Lackmus schwach sauer. Wird durch Kochen mit Baryt in eine Verbindung vom Charakter der Aminosäuren verwandelt.

2. *Aminoderivate der 2-Methyl-butansäure-(1)* $C_5H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

2-Amino-2-methyl-butansäuren-(1), β-Amino-butan-β-carbonsäuren, α-Amino-α-methyl-buttersäuren, α-Amino-methyläthylessigsäuren $C_5H_{11}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot CO_2H$.

a) ***Linksdrehende α-Amino-methyläthylessigsäure, l-α-Amino-methyläthylessigsäure*** $C_5H_{11}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus der inaktiven Säure durch Vergärung mit Hefe unter Zusatz von Zucker (Ehrlich, *Bio. Z.* **8**, 459; *C.* **1908** I, 1632). — Krystalle. Leicht löslich in Wasser und 70%igem Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: —9,10° (in wäßr. Lösung; c = 5), —6,11° (in 20%iger Salzsäure; p = 3,67). — Wird beim Kochen in wäßr. oder alkoh. Lösung leicht, in salzsaurer Lösung nicht merklich racemisiert. — Das Kupfersalz ist leicht löslich in Methylalkohol und Äthylalkohol.

b) ***Inaktive α-Amino-methyläthylessigsäure, dl-α-Amino-methyläthylessigsäure*** $C_5H_{11}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandlung von Methyläthylketon, vorteilhaft in äther. Lösung (Ehrlich, *Bio. Z.* **8**, 458; *C.* **1908** I, 1632), mit Cyanwasserstoff und dann mit alkoh. Ammoniak (Slimmer, *B.* **35**, 406) oder direkt mit

Ammoniumcyanid (GULEWITSCH, WASMUS, *B.* **39**, 1184, 1189) und Verseifung des entstandenen α-Amino-methyläthylessigsäure-nitrils mit Salzsäure (S.; G., W.; E.). — Prismen (aus konz. wäßr. Lösung + Alkohol). Sublimiert gegen 300°; schmilzt im geschlossenen Capillarröhrchen bei 307,5° (korr.) (S.). Löslich in 2,57 Tln. Wasser von 20°, in 15 Tln. siedendem Alkohol und in 170 Tln. Alkohol von 15° (S.). Die wäßr. Lösung schmeckt süßer als die des Glycins (S.). — $Cu(C_5H_{10}O_2N)_2 + 2H_2O$. Dunkelblaue Krystalle, unter dem Mikroskop sternförmige Drusen von schmalen Prismen und sechsseitigen Blättchen (aus erkaltendem Wasser). Löslich in 4,32 Tln. Wasser bei 18°; löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (G., W.). — $Cu(C_5H_{10}O_2N)_2 + 3H_2O$. Blaues Pulver (aus Alkohol + Äther); Blättchen (aus verdunstendem Wasser oder Alkohol). Wird bei 110° wasserfrei. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (S.). — $Ni(C_5H_{10}O_2N)_2$. Hellblaue Nadeln, unter dem Mikroskop Platten. Ziemlich leicht löslich in heißem, weniger in kaltem Wasser (G., W.).

α-Amino-α-methyl-buttersäure-äthylester, α-Amino-methyläthylessigsäure-äthylester $C_7H_{15}O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_{20}: 65—66° (SLIMMER, *B.* **35**, 407). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

α-Dimethylamino-α-methyl-buttersäure-nitril, α-Dimethylamino-methyläthylessigsäure-nitril $C_7H_{14}N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)[N(CH_3)_2]\cdot CN$. *B.* Bei der Einw. von Dimethylamin auf α-Oxy-α-methyl-buttersäure-nitril (HENRY, *C.* **1899** I, 194). — Kp_{762}: 171°.

α-[Chloracetyl-amino]-α-methyl-buttersäure, α-[Chloracetyl-amino]-methyläthylessigsäure $C_7H_{12}O_3NCl = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(NH\cdot CO\cdot CH_2Cl)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Amino-methyläthylessigsäure und Chloracetylchlorid in Normalnatronlauge (ROSENMUND, *B.* **42**, 4474). — Nadeln (aus Wasser). F: 162°. — Gibt mit wäßr. Ammoniak bei gewöhnlicher Temp. α-[Glycyl-amino]-methyläthylessigsäure. Liefert bei der Behandlung mit Alkohol und Chlorwasserstoff einen Ester, aus dem beim Erhitzen mit methylalkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 105° 3.6-Dioxo-2-methyl-2-äthyl-piperazin entsteht.

α-[Glycyl-amino]-α-methyl-buttersäure, α-[Glycyl-amino]-methyläthylessigsäure $C_7H_{14}O_3N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-[Chloracetyl-amino]-methyläthylessigsäure beim Stehen mit wäßr. Ammoniak (ROSENMUND, *B.* **42**, 4474). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 245° (Braunfärbung). — Gibt bei der Behandlung mit Alkohol und Chlorwasserstoff einen Ester, der beim Sättigen der methylalkoholischen Lösung mit Ammoniak bei 0° 3.6-Dioxo-2-methyl-2-äthyl-piperazin liefert.

3. *Aminoderivate der 2-Methyl-butansäure-(4)* $C_5H_{10}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

2-Amino-2-methyl-butansäure-(4), β-Amino-β-methyl-propan-α-carbonsäure, β-Amino-isovaleriansäure $C_5H_{11}O_2N = (CH_3)_2C(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben α-Amino-isobuttersäure und anderen Produkten bei der Oxydation von schwefelsaurem Diacetonamin mit Chromsäuremischung (HEINTZ, *A.* **198**, 46, 51, 54). Durch Reduktion von β-Nitro-isovaleriansäure mit Sn + HCl (BREDT, *B.* **15**, 2320). — *Darst.* Man erhitzt 50 g β.β-Dimethyl-acrylsäure 18 Stdn. mit 500 g wäßr. Ammoniak (D: 0,892) auf 150°, kocht die Lösung mit Baryt, fällt das Barium mit Schwefelsäure, entfärbt das Filtrat vom Bariumsulfat mit Tierkohle, dampft ein, löst den Rückstand in Alkohol und fällt mit Äther; Ausbeute: 92% der Theorie (SLIMMER, *B.* **35**, 408). — Wird durch Äther aus absol. Alkohol wasserfrei in mikroskopischen Nädelchen, aus wasserhaltigem Alkohol in ziemlich großen Krystallen mit $1H_2O$ gefällt, die bei 105° wasserfrei werden (H.). Die entwässerte Säure beginnt bei 180° zu sublimieren und schmilzt bei 217° (H.). Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in absol. Alkohol, unlöslich in Äther (H.). — Schmeckt sehr schwach süß und hinterher etwas bitter (E. FISCHER, *B.* **35**, 2662 Anm.). — $Cu(C_5H_{10}O_2N)_2 + 2H_2O$. Blaue Krystalle. Monoklin prismatisch (LUEDECKE, *A.* **198**, 53; *Z. Kr.* **6**, 263; ARZRUNI, *B.* **15**, 2321; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 394). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (H.). — $AgC_5H_{10}O_2N$. Körnige Krystalle. Ziemlich schwer löslich in Wasser (H.). — $C_5H_{11}O_2N + HCl + H_2O$. Nadeln. Schmilzt gegen 120° und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Äußerst löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (H.). — $2AgC_5H_{10}O_2N + AgNO_3 + H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser, viel weniger in kaltem (H.). — $2C_5H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Triklin pinakoidal (L., *A.* **198**, 61; *Z. Kr.* **6**, 265; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 393). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (H.).

β-Amino-isovaleriansäure-äthylester $C_7H_{15}O_2N = (CH_3)_2C(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_{22}: 75°; Kp_{760}: 170°; D_4^{20}: 0,8165 (SLIMMER, *B.* **35**, 409). — Hydrochlorid. Sehr hygroskopisch. F: 75°.

Imino-α-isobuttersäure-β-isovaleriansäure $C_9H_{17}O_4N = HO_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht als Hauptprodukt der Oxydation von 20 g Triacetonamin

$\begin{array}{l}(CH_3)_2C \cdot CH_2 \text{———} CO \\ HN \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2\end{array}$ (Syst. No. 3179) mit 35,2 g $K_2Cr_2O_7$ in 20 ccm konz. Schwefelsäure und 200 ccm Wasser (HEINTZ, *A.* **198**, 69). — Krystallkörner. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, unter Bildung von α-Amino-isobuttersäure (?). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, äußerst wenig löslich in Alkohol. Reagiert und schmeckt sauer. — $KC_9H_{16}O_4N + 2H_2O$. Nadeln oder Prismen (aus Alkohol + Äther). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $CuC_9H_{15}O_4N + H_2O$. Schwarzblaue Krystalle. Schwer löslich in Wasser. — $AgC_9H_{16}O_4N$. Undeutlich krystallinisch. — $AgC_9H_{16}O_4N + AgNO_3 + H_2O$. Krystallkörner. — $Zn(C_9H_{16}O_4N)_2 + 6H_2O$. Krystalle. Ziemlich löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. — $ZnC_9H_{15}O_4N + H_2O$. Mikroskopische Prismen. Sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. — $C_9H_{17}O_4N + HCl$. Tafeln (aus Alkohol + Äther). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, unlöslich in heißem Äther.

3-Amino-2-methyl-butansäuren-(4), α-Amino-β-methyl-propan-α-carbonsäuren, α-Amino-isovaleriansäuren, Valine $C_5H_{11}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende α-Amino-isovaleriansäure, d-Valin*** $C_5H_{11}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *V.* d-Valin wurde 1856 von v. GORUP-BESANEZ (*A.* **98**, 15; vgl. CLARK, FITTIG, *A.* **139**, 200) in der Bauchspeicheldrüse des Ochsen aufgefunden. Es findet sich in den etiolierten Keimlingen von Lupinus luteus L. (E. SCHULZE, BARBIERI, *J. pr.* [2] **27**, 353; SCH., *H.* **30**, 280, 285, 288), von Lupinus angustifolius L. (SCH., MERLIS, *H.* **22**, 430; *L. V. St.* **48**, 434) und von Vicia sativa L. (SCH., *H.* **17**, 212; **30**, 262; SCH., WINTERSTEIN, *H.* **45**, 48). In den grünen und etiolierten Keimpflanzen von Lupinus albus L. (SCH., *H.* **20**, 316; **22**, 422, 427; **30**, 274, 279; SCH., W., *H.* **45**, 53). — *B.* d-Valin entsteht bei der Säurehydrolyse von vielen pflanzlichen und tierischen Eiweißstoffen, so von Legumelin aus Erbsen (Syst. No. 4811) (OSBORNE, HEYL, *C.* **1908** II, 1937), Leukosin aus Weizen (Syst. No. 4811) (OSB., CLAPP, *C.* **1907** I, 485; *Fr.* **47**, 81), Avenin aus Hafer (Syst. No. 4812) (ABDERHALDEN, HÄMÄLÄINEN, *H.* **52**, 515), Amandin aus Prunus Amygdalus (Syst. No. 4812) (OSB., CLAPP, *C.* **1908** I, 1188), Conglutin aus Lupinensamen (Syst. No. 4812) (ABD., HERRICK, *H.* **45**, 480; WINTERSTEIN, PANTANELLI, *H.* **45**, 67), Legumin aus Wicken (Syst. No. 4812) (OSB., HEYL, *C.* **1908** II, 1368), Vicilin aus Erbsen (Syst. No. 4812) (OSB., HEYL, *C.* **1908** II, 1937), Glycinin aus Sojabohnen (Syst. No. 4812) (OSB., CLAPP, *C.* **1908** I, 50; *Fr.* **48**, 628), Legumin (Phaseolin) aus weißen Bohnen (Syst. No. 4812) (ABD., BABKIN, *H.* **47**, 354; OSB., CLAPP, *Amer. Journ. Physiol.* **18**, 300, 307; *C.* **1908** I, 1187; *Fr.* **48**, 108; vgl. ABD., VOITINOVICI, *H.* **52**, 348), Vignin aus Vigna sinensis (Syst. No. 4812) (OSB., HEYL, *C.* **1908** II, 1188), Edestin aus Hanfsamen (Syst. No. 4812) (ABD., *H.* **40**, 249), Edestin aus Baumwollsamen (Syst. No. 4812) (ABD., ROSTOSKI, *H.* **44**, 270), Edestin aus Sonnenblumensamen (Syst. No. 4812) (ABD., REINBOLD, *H.* **44**, 285), Excelsin aus Paranüssen (Syst. No. 4812) (OSB., CLAPP, *C.* **1907** II, 1799; *Fr.* **48**, 622), krystallisiertem Globulin (Edestin) aus Kürbissamen (Syst. No. 4812) (OSB., CLAPP, *C.* **1908** I, 50; *Fr.* **49**, 152; ABD., BERGHAUSEN, *H.* **49**, 19), Glutenin aus Weizen (Syst. No. 4812a) (OSB., CLAPP, *C.* **1907** I, 485; *Fr.* **47**, 81), Zein (Syst. No. 4813) (OSB., CLAPP, *C.* **1908** I, 1188), Hordein (Syst. No. 4813) (KLEINSCHMITT, *H.* **54**, 110; OSB., CLAPP, *C.* **1907** II, 1799; *Fr.* **47**, 596), Weizengliadin (Syst. No. 4813) (ABD., SAMUELY, *H.* **44**, 276; OSB., CLAPP, *C.* **1907** I, 485; *Fr.* **47**, 81), Eieralbumin (Syst. No. 4825) (ADENSAMER, HOERNES, *M.* **26**, 1225), Lactalbumin (Syst. No. 4827) (ABD., PŘIBRAM, *H.* **51**, 409), Fibrin (Syst. No. 4828) (ABD., VOITINOVICI, *H.* **52**, 373), Serumglobulin aus Pferdeblut (Syst. No. 4828) (ABD., *H.* **44**, 43), Syntonin (Syst. No. 4828) (ABD., SASAKI, *H.* **51**, 407), Salmin (Syst. No. 4833) (KOSSEL, DAKIN, *H.* **40**, 566; **41**, 407; vgl. ABD., *H.* **41**, 56), Clupein (Syst. No. 4833) (KOSSEL, *H.* **26**, 590), Keratin (Syst. No. 4837) (E. FISCHER, DÖRPINGHAUS, *H.* **36**, 462; ABD., VOI., *H.* **52**, 349), Elastin (Syst. No. 4837) (ABD., SCHITTENHELM, *H.* **41**, 297), „Byssus" (Syst. No. 4837) (ABD., *H.* **55**, 237), krystallisiertem Oxyhämoglobin aus Hundeblut (Syst. No. 4840) (ABD., BAUMANN, *H.* **51**, 397), Casein (Syst. No. 4845) (E. FISCHER, *H.* **33**, 157), Vitellin aus Hühnerei (Syst. No. 4846) (OSBORNE, JONES, *C.* **1909** I, 1766; ABD., HUNTER, *H.* **48**, 505; HUGOUNENQ, *A. ch.* [8] **8**, 115). d-Valin entsteht bei der fermentativen Zersetzung von Clupein (Syst. No. 4833) durch Erepsin (KOSSEL, DAKIN, *H.* **41**, 324). Bei der Autolyse von Pankreas und Leber (LEVENE, *H.* **41**, 395, 399). Über weitere Bildungen aus Eiweißstoffen vgl. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. IV [Berlin 1911], S. 533. — Gewinnung von d-Valin aus dl-Valin s. unter Darst.

Darst. Man löst 20 g Formyl-dl-valin (S. 431) mit 54,5 g Brucin in 600 ccm heißem Methylalkohol; beim Abkühlen scheidet sich das Brucinsalz des Formyl-l-valins ab, während das Brucinsalz des Formyl-d-valins in Lösung bleibt. Man dampft das Filtrat unter vermindertem Druck zur Trockne, löst den Rückstand in 200 ccm Wasser, versetzt bei 0° mit einem

geringen Überschuß von n-Natronlauge, filtriert nach 15 Minuten das ausgeschiedene Brucin ab, extrahiert die Lösung zur Entfernung von noch in ihr enthaltenem Brucin je einmal mit Chloroform und mit Äther, dampft die mit n-Salzsäure nahezu neutralisierte Flüssigkeit bei höchstens 40° unter 10—15 mm Druck zur starken Krystallisation ein, kühlt ab, neutralisiert völlig, läßt zur Vervollständigung der Krystallisation von Formyl-d-valin 1 Stde. bei 0° stehen, wäscht die abgesaugten Krystalle mit wenig Wasser, zieht aus der im Vakuum zur Trockne eingedampften Mutterlauge den Rest des Formyl-d-valins mit lauwarmem Alkohol aus und reinigt die Formylverbindung durch rasches Lösen in 3—4 Tln. heißem Wasser und Abscheidung durch Abkühlen. Zur Hydrolyse kocht man die Formylverbindung 1 Stde. mit der 10-fachen Menge 10%iger Bromwasserstoffsäure; man löst das beim Eindampfen im Vakuum krystallisierende Hydrobromid des d-Valins in kaltem Alkohol, fällt d-Valin mit einem kleinen Überschuß von konz. wäßr. Ammoniak und wäscht zur völligen Entfernung des NH_4Br mit heißem Alkohol (E. FISCHER, *B.* **39**, 2322). — Darst. aus 2—3 Wochen alten etiolierten, von den Cotyledonen befreiten Keimpflanzen von Lupinus luteus L. oder Lupinus albus L.: SCHULZE, WINTERSTEIN, *H.* **35**, 312; vgl. SCH., *H.* **22**, 414, 417.

Blättchen (aus 10 Tln. heißem Wasser + viel absol. Alkohol). Schmilzt im geschlossenen Capillarrohr bei 315° (korr.); sublimiert und zersetzt sich beim Erhitzen teilweise unter Wasserabgabe (E. FISCHER, *B.* **39**, 2325). Ziemlich leicht löslich in Wasser (vgl. SCHULZE, WINTERSTEIN, *H.* **35**, 302; E. F., *B.* **39**, 2326), wenig in starkem Alkohol (SCH., BARBIERI, *J. pr.* [2] **27**, 353). $[\alpha]_D^{20}$: +6,42° (in Wasser; 0,3877 g in 8,0946 g Lösung), +28,8° (in 20%iger Salzsäure; 0,4022 g in 13,200 g Lösung) (E. F., *B.* **39**, 2325). — d-Valin wird durch längeres Erhitzen mit Barytwasser auf 180° racemisiert (E. F., *H.* **33**, 159; E. F., DÖRPINGHAUS, *H.* **36**, 469). Behandelt man d-Valin mit Nitrosylbromid, koppelt das Chlorid der gebildeten α-Brom-isovaleriansäure (l-α-Brom-isovaleriansäure) in Natronlauge mit d-Valin und läßt auf das entstandene [l-α-Brom-isovaleryl]-d-valin (s. u.) flüssiges Ammoniak einwirken, so erhält man [l-Valyl]-d-valin (E. FISCHER, SCHEIBLER, *A.* **363**, 158, 159; vgl. E. F., SCH., *B.* **41**, 890, 2892, 2898). — d-Valin schmeckt ganz schwach süß und gleichzeitig etwas bitter (E. F., *B.* **39**, 2328).

$Cu(C_5H_{10}O_2N)_2$ (SCHULZE, *H.* **22**, 423). Blaue Krystalle. Löslich in Wasser (SCH., BARBIERI, *J. pr.* [2] **27**, 355). Löslich bei 18° in 52 Tln. Methylalkohol (SCH., WINTERSTEIN, *H.* **45**, 40). — $C_5H_{11}O_2N + HCl$. Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (SCH., B.).

[d-Valyl]-glycin $C_7H_{14}O_3N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus [d-α-Brom-isovaleryl]-glycin und flüssigem Ammoniak bei 25° im geschlossenen Rohr (E. FISCHER, SCHEIBLER, *A.* **363**, 163). — Wasserhaltige Prismen (aus verd. Alkohol + Äther). Verwittert an der Luft; wird im Vakuumexsiccator über P_2O_5 wasserfrei. Sintert von 245° an unter Braunfärbung; schmilzt gegen 272° (korr.). Sehr leicht löslich in wenig Wasser enthaltendem Alkohol. Ist in wäßr. und in salzsaurer Lösung rechtsdrehend. — Gibt beim Kochen mit 20%iger Salzsäure d-Valin und Glycin.

Dimethyl-[d-valin]-chlormethylat $C_8H_{18}O_2NCl = (CH_3)_3NCl\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der erschöpfenden Methylierung der Hydrolysierungsprodukte des Caseins (ENGELAND, *B.* **42**, 2966). — Chloroaurat $C_8H_{18}O_2N\cdot Cl + AuCl_3$.

Formyl-d-valin $C_6H_{11}O_3N = OHC\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Spaltung von Formyl-dl-valin mittels Brucins (E. FISCHER, *B.* **39**, 2322). Näheres s. bei Darst. von d-Valin (S. 427). — Besitzt denselben Schmelzpunkt und dieselben sonstigen Eigenschaften wie Formyl-l-valin (S. 429). $[\alpha]_D^{20}$: +13,07° (in absol. Alkohol; 0,6057 g in 5,3759 g Lösung).

Chloracetyl-d-valin $C_7H_{12}O_3NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus d-Valin, Chloracetylchlorid und n-Natronlauge unter Kühlung (E. FISCHER, SCHEIBLER, *A.* **363**, 138). — Prismen (aus Wasser); fast rechtwinklige Tafeln (aus Alkohol); gestreifte Platten (aus viel Äther + Petroläther). F: 113—115° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Äther, Chloroform, Aceton und Essigester, schwer in Benzol und Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: +15,8° (in Alkohol; 0,5051 g in 5,0115 g Lösung).

[d-α-Brom-propionyl]-d-valin $C_8H_{14}O_3NBr = CH_3\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus d-Valin, d-α-Brom-propionylchlorid und 2 n-Natronlauge (E. F., SCH., *A.* **363**, 146). — Krystalle (aus Wasser + Alkohol). Schmilzt bei 180° (korr.) unter Gasentwicklung. Leicht löslich in Methylalkohol, Alkohol, Äther, Aceton und Essigester, löslich in Chloroform und Benzol, schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: +20,8° (in Alkohol; 0,4210 g in 4,1131 g Lösung). — Liefert bei der Einw. von 25%igem Ammoniak [d-Alanyl]-d-valin (S. 429).

[l-α-Brom-isovaleryl]-d-valin $C_{10}H_{18}O_3NBr = (CH_3)_2CH\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus d-Valin, l-α-Brom-isovalerylchlorid (erhalten durch Einw. von Thionylchlorid auf die aus d-Valin und Nitrosylbromid dargestellte l-α-Brom-isovaleriansäure) und

2 n-Natronlauge unter Kühlung (E. F., SCH., *A.* **363**, 158; vgl. E. F., SCH., *B.* **41**, 890, 2898). — Nadeln (aus verd. Alkohol); Krystalle (aus Chloroform oder Benzol oder Wasser). Sintert gegen 157°, schmilzt bei 163—165° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, löslich in Äther, ziemlich schwer löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: —22,6° (in absol. Alkohol; 0,2199 g in 2,3184 g Lösung). — Liefert bei der Einw. von flüssigem Ammoniak [l-Valyl]-d-valin (s. u.). — Die wäßr. Lösung schmeckt bitter.

[d-α-Brom-isocapronyl]-d-valin $C_{11}H_{20}O_3NBr$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus d-Valin, d-α-Brom-isocapronylchlorid und 2 n-Natronlauge (E. F., SCH., *A.* **363**, 152). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 150—151° (korr.). Leicht löslich in Methylalkohol, Alkohol, Essigester, Aceton, löslich in Äther, Chloroform, Benzol, Toluol, sehr wenig löslich in heißem Wasser, nahezu unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: +24,2° (in absol. Alkohol; 0,4048 g in 4,0686 g Lösung). — Liefert bei der Einw. von 25%igem Ammoniak [l-Leucyl]-d-valin (S. 442). Schmeckt bitter.

Glycyl-d-valin $C_7H_{14}O_3N_2$ = $H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Chloracetyl-d-valin und 25%igem wäßr. Ammoniak bei 25° (E. F., SCH., *A.* **363**, 140). — Nädelchen (aus Alkohol + Wasser)). Sintert von 239° ab, schmilzt gegen 254° (korr.). Löslich in ca. 2 Tln. kalten Wassers. $[\alpha]_D^{20}$: —19,6° (in Wasser; 0,3770 g in 3,7979 g Lösung), —10,5° (in n-Salzsäure; 0,2130 g in 2,1488 g Lösung), — 6,9° (in n-Natronlauge; 0,2088 g in 2,2553 g Lösung). — Schmeckt fade. — Kupfersalz. Prismen. Sehr wenig löslich in Alkohol. — Hydrochlorid. Nadeln oder Prismen.

Glycyl-[d-valin]-methylester $C_8H_{16}O_3N_2$ = $H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Glycyl-d-valin in trocknem Methylalkohol (E. F., SCH., *A.* **363**, 142). — $C_8H_{16}O_3N_2$ + HCl. Nadeln (aus Methylalkohol + Äther + Petroläther). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Methylalkohol, sehr wenig in Äther, Essigester und Benzol.

[d-Alanyl]-d-valin $C_8H_{16}O_3N_2$ = $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus [d-α-Brom-propionyl]-d-valin und 25%igem Ammoniak bei 25° (E. F., SCH., *A.* **363**, 148). — Nadeln, Prismen oder dreieckige Platten (aus Wasser — Alkohol). Schmilzt bei raschem Erhitzen gegen 265° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Methylalkohol und verd. Alkohol, sehr wenig löslich in absol. Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: —1,9° (in n-Salzsäure; 0,4012 g in 4,0643 g Lösung), —4,5° (in n-Natronlauge; 0,2183 g in 2,3017 g Lösung), —5,9° (in Wasser; 0,4422 g in 4,4512 g Lösung).

b) ***Linksdrehende α-Amino-isovaleriansäure, l-Valin*** $C_5H_{11}O_2N$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* l-Valin erhält man aus dl-Valin durch Vergärung mit Hefe unter Zusatz von Zucker (EHRLICH, *Bio. Z.* **1**, 28; *C.* **1906** II, 501, 1118; E. FISCHER, *B.* **39**, 2326 Anm. 1). Über das Auftreten von linksdrehendem Valin bei der Fäulnis von dl-Valin vgl. NEUBERG, KARCZAG, *Bio. Z.* **18**, 435, 438. l-Valin entsteht durch Spaltung von Formyl-dl-valin mit Brucin und Hydrolyse des erhaltenen Formyl-l-valins mit 10%iger Bromwasserstoffsäure; analog wie bei der Darst. von d-Valin (S. 427) angegeben (E. F., *B.* **39**, 2322). Aus d-α-Brom-isovaleriansäure [rechtsdrehender α-Brom-isovaleriansäure (Bd. II, S. 317)] mit wäßr. 25%igem Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 100° oder mit flüssigem Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 25° (E. F., SCHEIBLER, *B.* **41**, 892; vgl. E. F., SCH., *B.* **41**, 2891). — Blättchen (aus Alkohol + Wasser). Schmilzt, nach dem Trocknen bei 110° in geschlossener Capillare rasch erhitzt, bei 293° unter Schäumen (EHR.). 1 Tl. löst sich bei 20° in 18,4 Tln. (EHR.), bei 25° in 17,1 Tln. Wasser (E. F.). $[\alpha]_D^{20}$ in 20%iger Salzsäure: —29,04° (0,3875 g in 13,3123 g Lösung) (E. F.), —27,36° (p = 4,56) (EHR.); $[\alpha]_D^{18}$ in Wasser: —5,71° (p = 5,43) (EHR). — Gibt bei der Einw. von Nitrosylbromid (rechtsdrehende) d-α-Brom-isovaleriansäure (E. F., SCH., *B.* **41**, 890; vgl. E. F., SCH., *B.* **41**, 2891). Liefert mit $NaNO_2$ in verd. Schwefelsäure die in alkal. Lösung rechtsdrehende α-Oxy-isovaleriansäure (Bd. III, S. 328, No. 11a) (E. F., SCH., *B.* **41**, 2894, 2897). — l-Valin schmeckt ziemlich stark süß (E. F., *B.* **39**, 2328).

[l-Valyl]-d-valin $C_{10}H_{20}O_3N_2$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus [l-α-Brom-isovaleryl]-d-valin (S. 428) und flüssigem Ammoniak bei 25° im geschlossenen Rohr (E. FISCHER, SCHEIBLER, *A.* **363**, 159). — Wasserhaltige Nadeln; wird bei 95° unter 12—15 mm Druck über P_2O_5 wasserfrei. Schmilzt wasserfrei nicht ganz konstant gegen 308° (korr.). Leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: —74,0° (in Wasser; 0,2141 g im Vakuum bei 20° getrocknete Substanz in 2,0771 g Lösung). — Gibt bei der Hydrolyse mit 10%iger Salzsäure dl-Valin. Liefert bei der Behandlung mit Methylalkohol und Salzsäure einen Ester, aus dem bei der Einw. von methylalkoh. Ammoniak die (intramolekularinaktive) trans-Form des 3.6-Dioxo-2.5-diisopropyl-piperazins (Syst. No. 3587) entsteht. — Hydrochlorid. Fast quadratische Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

Formyl-l-valin $C_6H_{11}O_3N$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH(NH \cdot CHO) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Spaltung von Formyl-dl-valin mittels Brucins, analog wie für Formyl-d-valin bei der Darst. von d-Valin S. 427 beschrieben (E. FISCHER, *B.* **39**, 2322). — Prismen (aus heißem Wasser). Sintert bei

150° und ist bei 156° (korr.) geschmolzen. Zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie Formyl-dl-valin (S. 431). $[\alpha]_D^{20}$ in absol. Alkohol: —13,07° (0,6003 g in 5,3726 g Lösung), in Wasser: +16,9° (1,075 g in 22,579 g Lösung). — Leicht hydrolysierbar.

c) ***Inaktive α-Amino-isovaleriansäure, dl-Valin*** $C_5H_{11}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Chlor-isovaleriansäure und alkoh. Ammoniak bei 120° (SCHLEBUSCH, *A.* **141**, 326). Beim Erhitzen von α-Brom-isovaleriansäure mit konz. wäßr. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° (CLARK, FITTIG, *A.* **139**, 200; E. SCHMIDT, SACHTLEBEN, *A.* **193**, 105). Das Nitril entsteht neben anderen Produkten, wenn man die aus Isobutyraldehyd und Ammoniak erhältliche Verbindung $C_{28}H_{62}ON_6$ (Bd. I, S. 674) mit Cyanwasserstoff behandelt; man verseift es durch Kochen mit Salzsäure (D: 1,1) (LIPP, *A.* **205**, 9, 18). — *Darst.* Man erhitzt 500 g α-Brom-isovaleriansäure 8 Stdn. mit 1500 g bei 15° gesättigtem wäßr. Ammoniak und 500 g Ammoniumcarbonat im Autoklaven auf 100°, engt das Filtrat auf ein Drittel ein und kühlt ab, wobei der größte Teil des dl-Valins auskrystallisiert; zur Gewinnung des Restes säuert man die Mutterlauge mit Salzsäure an, verdampft zur Trockne, kocht den Rückstand mit 1 Liter 80%igem Alkohol aus, der das salzsaure dl-Valin löst, und fällt durch Einleiten von Ammoniak in die alkoh. Lösung dl-Valin aus (SLIMMER, *B.* **35**, 401). — Blättchen (aus Alkohol). Sublimiert beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (CL., FITT.); Sublimationsgeschwindigkeit: KEMPF, *J. pr.* [2] **78**, 240, 258. Schmilzt, im geschlossenen Capillarrohr rasch erhitzt, unter Zers. gegen 298° (korr.) (SL.). Löslich bei 15° in 11,7 Tln. (SL.), bei 25° in 14,1 Tln. Wasser (E. FISCHER, *B.* **39**, 2326); fast unlöslich in kaltem Alkohol und Äther (CL., FITT.). — Gibt beim Schmelzen 3.6-Dioxo-2.5-diisopropyl-piperazin (Syst. No. 3587) (E. FISCH., SCHENKEL, *A.* **354**, 20). Bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd entstehen Isobutyraldehyd, Isobuttersäure, Aceton, NH_3 und CO_2 (DAKIN, *C.* **1908** I, 1165). Bei der Einw. von berechneten Mengen Natriumhypochlorit in kalter wäßr. Lösung erhält man eine Lösung, welche beim Erwärmen Isobutyraldehyd liefert (LANGHELD, *B.* **42**, 2368; D. R. P. 226226; *C.* **1910** II, 1104). — dl-Valin gibt bei der Zers. durch Fäulnisbakterien Isovaleriansäure, Isobutylamin, Ameisensäure und Ammoniak; der zurückgewonnene Teil des Valins ist in salzsaurer Lösung linksdrehend infolge eines Gehaltes an l-Valin (NEUBERG, KARCZAG, *Bio. Z.* **18**, 435). Bei der Vergärung von dl-Valin mit Hefe unter Zusatz von Zucker wird d-Valin zerstört und l-Valin bleibt übrig (EHRLICH, *Bio. Z.* **1**, 28; *C.* **1906** II, 501, 1118). — dl-Valin schmeckt süß (SL.).

$Cu(C_5H_{10}O_2N)_2$. Schuppen. Schwer löslich in heißem Wasser (CLARK, FITTIG, *A.* **139**, 204); löslich in 3644 Tln. Methylalkohol bei 20°, im 9230 Tln. 96%igem Alkohol bei 21° (EHRLICH, WENDEL, *C.* **1908** I, 1634). — $AgC_5H_{10}O_2N$. Kugelige Krystallaggregate. In heißem Wasser schwer, in kaltem fast unlöslich (CL., FITT.). — $C_5H_{11}O_2N + HCl$. Tafeln. F: 189° (korr.) (SLIMMER, *B.* **35**, 401). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (CL., FITT.). — $C_5H_{11}O_2N + HNO_3$. Strahlig-krystallinische Masse. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (CL., FITT.).

dl-Valin-äthylester $C_7H_{15}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dl-Valin durch Alkohol und Chlorwasserstoff (SLIMMER, *B.* **35**, 401; KRAUSE, *M.* **29**, 1121). — Kp_{23}: 82,5° (KR.); Kp_8: 63,5° (korr.); Kp_{760}: 174° (teilweise Zers.) (S.). D_4^{15}: 0,9617 (S.). Leicht löslich in Wasser (S.). — Geht beim Stehen bei gewöhnlicher Temp. oder bei 24-stdg. Erhitzen auf 180—190° teilweise in 3.6-Dioxo-2.5-diisopropyl-piperazin (Syst. No. 3587) über (KR.; vgl. S.). — d-Tartrat. Vgl. darüber SL.; KR. — Pikrat s. Syst. No. 523.

dl-Valin-amid $C_5H_{12}ON_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dl-Valin-äthylester und flüssigem Ammoniak (KÖNIGS, MYLO, *B.* **41**, 4436). Das salzsaure Salz entsteht beim Auflösen von 3 g salzsaurem dl-Valin-nitril in 10 g rauchender Salzsäure (LIPP, *A.* **205**, 14). — Prismen (aus Benzol). F: 78—80° (korr.); leicht löslich in Wasser, Alkohol, Essigester, heißem Benzol, sehr wenig in Äther, Ligroin; reagiert alkalisch (K., M.). — Gibt mit alkal. Kupferlösung eine violette Biuretfärbung (H. SCHIFF, *A.* **319**, 303; K., M.). Liefert eine chromgelbe Kaliumnickelverbindung (H. SCH.). — Schmeckt bitter (K., M.). — $C_5H_{12}ON_2 + HCl$. Tafeln (aus Wasser). Monoklin domatisch (?) (HAUSHOFER, *J.* **1880**, 809; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 394). Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in absol. Alkohol, unlöslich in Äther (LIPP). — $C_5H_{12}ON_2 + HBr$. Krystalle. Zersetzt sich gegen 200° unter partieller Schmelzung (H. SCH.). — $2C_5H_{12}ON_2 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Prismen. Tetragonal (HAUSHOFER, *J.* **1880**, 809; *A.* **205**, 16; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 395). Leicht löslich in Wasser, schwerer in absol. Alkohol, unlöslich in Äther (LIPP).

dl-Valyl-glycin $C_7H_{14}O_3N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus [dl-α-Brom-isovaleryl]-glycin und wäßr. Ammoniak bei 100° (E. FISCHER, SCHENKEL, *A.* **354**, 14). — Prismen (aus Wasser + Alkohol). Schmilzt bei 251° (korr.) unter Zers. und Übergang in das Anhydrid. Löslich in 2—3 Tln. Wasser, fast unlöslich in absol. Alkohol, Aceton, Benzol, Äther. Schwach sauer gegen Lackmus. — Kupfersalz. Prismen (aus Alkohol).

Inakt. Valyl-alanin A $C_8H_{16}O_3N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus [α-Brom-isovaleryl]-alanin A (S. 395) und wäßr. 25%igem Ammoniak bei 100° (E. FISCHER, SCHENKEL, *A.* **354**, 18). — Rhombenähnliche Blättchen (aus Wasser + Alkohol). Zersetzt sich bei raschem Erhitzen gegen 246° (korr.) unter Gasentwicklung und geht dabei zum Teil in das Anhydrid (Syst. No. 3587) über. Löslich in ca. 7—8 Tln. kaltem Wasser, fast unlöslich in absol. Alkohol, Aceton, Äther und Benzol. Schwach sauer gegen Lackmus. — Kupfersalz. Blaue Prismen.

dl-Valin-nitril $C_5H_{10}N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH(NH_2)\cdot CN$. *B.* Aus der aus Isobutyraldehyd und Ammoniak erhältlichen Verbindung $C_{28}H_{62}ON_6$ (Bd. I, S. 674) durch Behandlung mit 30%iger Cyanwasserstoffsäure, neben α.α'-Imino-diisovaleriansäure-dinitril (S. 432) und α-Oxy-isovaleronitril, die durch Ausschütteln der salzsauren Lösung mit Äther entfernt werden (LIPP, *A.* **205**, 9). — Gelbliches Öl von eigentümlich scharfem Geruch. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther. Die wäßr. Lösung reagiert alkalisch. — Sehr unbeständig; verliert fortwährend NH_3 und geht in α.α'-Imino-diisovaleriansäure-dinitril über. Gibt beim Behandeln mit Salzsäure zunächst dl-Valin-amid und dann dl-Valin. — $C_5H_{10}N_2 + HCl$. Krystallpulver. Sehr leicht löslich in Wasser und absol. Alkohol, nicht in Äther. Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen, ohne zu schmelzen. — $2C_5H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser, schwerer in absol. Alkohol, unlöslich in Äther.

Inakt. α-Methylamino-isovaleriansäure, Methyl-dl-valin $C_6H_{13}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot CH(NH\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Brom-isovaleriansäure und wäßr. Methylaminlösung in der Wärme (DUVILLIER, *A. ch.* [5] **21**, 434) oder bei Zimmertemperatur (FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **11**, 187). — Pulver. Sublimiert teilweise unzersetzt, ohne vorher zu schmelzen; sehr leicht löslich in Wasser, wenig in kochendem Alkohol, unlöslich in Äther (D.). — Verhalten im Tierkörper: F. — $C_6H_{13}O_2N + HCl$. Sirup, der langsam krystallinisch erstarrt (D.). — $C_6H_{13}O_2N + HCl + AuCl_3 + H_2O$. Goldgelbe Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (D.).

Dimethyl-dl-valin-hydroxymethylat $C_8H_{19}O_3N = (CH_3)_2CH\cdot CH[N(CH_3)_3\cdot OH]\cdot CO_2H$. *B.* Das Bromid entsteht in kleiner Menge neben β.β-Dimethyl-acrylsäure und viel Tetramethylammoniumbromid aus α-Brom-isovaleriansäureester und Trimethylamin in Alkohol bei 90° (DUVILLIER, *Bl.* [3] **3**, 507). Das Jodid entsteht in guter Ausbeute durch 10—18-stdg. Erhitzen von 1 Tl. α-amino-isovaleriansaurem Zink mit 4 Tln. Methyljodid und 1 Tl. Zinkoxyd auf 100—110° und kurzes Kochen des gebildeten Esters mit Wasser (D., *C. r.* **110**, 640). — Salze. $C_8H_{18}O_2N\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (D., *C. r.* **110**, 641). — $2C_8H_{18}O_2N\cdot Cl + PtCl_4 + 2$ oder $4H_2O$. Gelbe schiefe Prismen. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (D., *Bl.* [3] **3**, 507; *C. r.* **110**, 641).

Inakt. α-Äthylamino-isovaleriansäure, Äthyl-dl-valin $C_7H_{15}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot CH(NH\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Brom-isovaleriansäure und konz. wäßr. Äthylaminlösung, anfangs unter Kühlung, zum Schluß bei 100° (DUVILLIER, *A. ch.* [5] **21**, 439). — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Verflüchtigt sich bei starkem Erhitzen, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. — $Cu(C_7H_{14}O_2N)_2$ (bei 120°). Violette Krystallmasse. — $C_7H_{15}O_2N + HCl$. Undeutliche Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

Inakt. Isobutyliden-N.N'-bis-[α-amino-isovaleronitril], Inakt. Isobutyliden-bis-[valin-nitril] $C_{14}H_{26}N_4 = (CH_3)_2CH\cdot CH[NH\cdot CH(CN)\cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Das salzsaure Salz erhält man durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine mit 2 Mol.-Gew. absol. Blausäure versetzte Lösung von Triisobutylidendiamin (Bd. I, S. 674) in absol. Äther bei 0° (LIPP, *A.* **211**, 347). — $C_{14}H_{26}N_4 + 2HCl$. Krystallinisch. Unlöslich in Äther, leicht löslich in absol. Alkohol. Wird von kaltem Wasser sofort in Isobutyraldehyd und salzsaures dl-Valin-nitril zerlegt.

Formyl-dl-valin $C_6H_{11}O_3N = (CH_3)_2CH\cdot CH(NH\cdot CHO)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-Valin bei dreimaligem Erhitzen mit der $1^1/_2$-fachen Menge wasserfreier Ameisensäure (E. FISCHER, *B.* **39**, 2322). — Rhombenähnliche Tafeln (aus Wasser). Sintert bei 137°, F: 140—145° (korr.). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Aceton, schwer in Essigester, Äther, Benzol, fast unlöslich in Petroläther. Leicht löslich in Alkalien und Ammoniak. Läßt sich mittels Brucins in seine optisch-aktiven Komponenten spalten. Schmeckt sauer.

Inakt. α-Ureido-isovaleriansäure, Carbaminyl-dl-valin, dl-Valin-N-carbonsäure-amid $C_6H_{12}O_3N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH(NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von α-Amino-isovaleriansäure mit Harnstoff und Barytwasser (LIPPICH, *B.* **41**, 2962). — Nadeln (aus Wasser und Alkohol). F: 176° (im geschlossenen Capillarrohr). Löslich in 213 Tln. Wasser von 20°; löslich in Alkohol. — $AgC_6H_{11}O_3N_2$. Nadeln. — Quecksilbersalz. Nadeln.

Inakt. α-Guanidino-isovaleriansäure, Guanyl-dl-valin $C_6H_{13}O_2N_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH[NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2]\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Amino-isovaleriansäure, Cyanamid und etwas Ammoniak bei Zimmertemp. (DUVILLIER, *C. r.* **91**, 172; *J.* **1880**, 421). Aus α-Brom-isovaleriansäure und wäßr. Guanidinlösung bei 60° (RAMSAY, *B.* **41**, 4389). — Rechteckige Prismen (aus Wasser). Bräunt sich, rasch erhitzt, gegen 240° (korr.), sintert und schmilzt gegen 242° (korr.) (R.). Schwer löslich in Wasser (D.), sehr wenig in Alkohol (D.; R.) und Äther (R.). Leicht löslich in verd. Säuren und Alkalien (R.). — Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure die Verbindung $\begin{matrix}(CH_3)_2CH\cdot CH & \text{———} & CO \\ HN\cdot C(:NH)\cdot NH\end{matrix}$ (Syst. No. 3587) (D.). — Sulfat. Sechseckige Krystalle. Zersetzt sich gegen 178—180° (korr.) (R.). — Nitrat. Schiefe Prismen. Zersetzt sich gegen 172—176° (korr.) (R.).

Carbäthoxy-dl-valin-amid $C_8H_{16}O_3N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem dl-Valin-amid und Chlorameisensäureäthylester in Gegenwart von Soda (KÖNIGS, MYLO, *B.* **41**, 4437). — Nadeln (aus Alkohol). F: 143—144° (korr.). Leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol.

Inakt. α.α'-Imino-diisovaleriansäure-dinitril, Inakt. α.α'-Imino-diisovaleronitril $C_{10}H_{17}N_3 = [(CH_3)_2CH\cdot CH(CN)]_2NH$. *B.* Neben dl-Valin-nitril und α-Oxy-isovaleronitril bei der Einw. von 30%iger Cyanwasserstoffsäure auf die aus Isobutyraldehyd und NH_3 erhältliche Verbindung $C_{28}H_{62}ON_6$ (Bd. I, S. 674) (LIPP, *A.* **205**, 9). Bei der freiwilligen Zers. von dl-Valin-nitril (L., *A.* **205**, 14). — Krystalle (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (HAUSHOFER, *J.* **1880**, 809; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 395). F: 52°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Chloroform. — $C_{10}H_{17}N_3 + HCl$. Krystalle (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Unlöslich in Wasser, wird davon hydrolytisch gespalten.

4. ***Aminoderivat der Dimethylpropansäure*** $C_5H_{10}O_2 = (CH_3)_3C\cdot CO_2H$.

Amino-dimethylpropansäure, α-Amino-β-methyl-propan-β-carbonsäure, Amino-trimethylessigsäure, Aminopivalinsäure $C_5H_{11}O_2N = H_2N\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Bromtrimethylessigsäure (Bd. II, S. 320) und bei 0° gesättigtem alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr zunächst bei gewöhnlicher Temp. und dann bei 100° (KOHN, SCHMIDT, *M.* **28**, 1058). — Pulveriger Niederschlag (aus wäßr.-alkoh. Lösung durch Äther). Färbt sich gegen 200° braun, zersetzt sich bei 220°. Leicht löslich in Wasser, schwer in siedendem Alkohol, fast unlöslich in Äther. — Kupfersalz. Sechseckige Tafeln.

Dimethylamino-trimethylessigsäure-hydroxymethylat $C_8H_{19}O_3N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erwärmen von Aminotrimethylessigsäure mit Methyljodid und wäßr.-methylalkoh. Kalilauge auf 60° (K., SCH., *M.* **28**, 1061). — Salze. Chlorid. Krystallinische Masse. — $C_8H_{18}O_2N\cdot Cl + AuCl_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 195—201° (Zers.). — Chloroplatinat. Tafeln (aus Wasser). F: 223—225° (Zers.).

5. ***Aminoderivat einer Säure*** $C_5H_{10}O_2$ ***von unbekannter Konstitution.***

Über eine **Aminovaleriansäure** $C_5H_{11}O_2N$, welche durch Zers. von Albumin mit Barytwasser erhalten wurde, vgl. SCHÜTZENBERGER, *A. ch.* [5] **16**, 353.

6. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_6H_{12}O_2$.

1. ***Aminoderivate der Hexansäure*** $C_6H_{12}O_2 = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CO_2H$.

Monoamino-n-capronsäuren.

2-Amino-hexansäuren-(1), α-Amino-pentan-α-carbonsäuren, α-Amino-n-capronsäuren $C_6H_{13}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$.

a) ***In salzsaurer Lösung rechtsdrehende α-Amino-n-capronsäure, d-α-Amino-n-capronsäure*** $C_6H_{13}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen der Formyl-d-α-amino-capronsäure (S. 433) mit 10%iger Bromwasserstoffsäure (MARKO, *A.* **362**, 336). Man zerlegt Benzoyl-dl-α-amino-n-capronsäure (Syst. No. 920) in Wasser mit Cinchonin in die aktiven Komponenten, entfernt das sich zunächst ausscheidende Cinchoninsalz der Benzoyl-l-α-amino-n-capronsäure, isoliert aus den Mutterlaugen des Salzes die Benzoyl-d-α-amino-capronsäure und kocht diese mit 10%iger Salzsäure (E. FISCHER, HAGENBACH, *B.* **34**, 3764, 3767). — Blättchen (aus Wasser). 100 g Wasser lösen bei 23° 1,74 g (KUDIELKA,

M. **29**, 357). $[\alpha]_D^{20}$: +23,14° (in 20%iger Salzsäure; 0,664 g in 14,7536 g Lösung) (M.). — Kupfersalz. 100 g Wasser lösen bei 23° 0,00492 g (K.).

Formyl-d-α-amino-n-capronsäure $C_7H_{13}O_3N = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH(NH\cdot CHO)\cdot CO_2H$. *B.* Man erwärmt eine alkoh. Lösung der Formyl-dl-α-amino-n-capronsäure (S. 434) mit Brucin, filtriert das beim Erkalten der Lösung zunächst sich ausscheidende Brucinsalz der Formyl-l-aminocapronsäure ab, dampft die Mutterlauge unter 15—20 mm Druck zur Trockne ein und zerlegt das zurückbleibende Brucinsalz mit Natronlauge (MARKO, *A.* **362**, 335). — Nadeln (aus Wasser). F: 115—118,5° (korr.). $[\alpha]_D^{20}$: +17,45° (in absol. Alkohol; 1,500 g in 13,2266 g Lösung).

b) ***In salzsaurer Lösung linksdrehende α-Amino-n-capronsäure, l-α-Amino-n-capronsäure*** $C_6H_{13}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen der Formyl-l-α-amino-capronsäure (s. u.) mit 10%iger Bromwasserstoffsäure (MARKO, *A.* **362**, 336). Man zerlegt die Benzoyl-dl-α-amino-capronsäure in Wasser mit Cinchonin in die aktiven Komponenten und kocht die Benzoyl-l-amino-capronsäure mit 10%iger Salzsäure (E. FISCHER, HAGENBACH, *B.* **34**, 3764, 3765). Durch Einw. des Pilzes Penicillium glaucum auf dl-α-Amino-capronsäure (SCHULZE, LIKIERNIK, *H.* **17**, 524, 528). — Blättchen (aus Wasser). Schmilzt, rasch erhitzt, im geschlossenen Capillarröhrchen gegen 296°; zersetzt sich im offenen Capillarröhrchen bei 260—270° (E. F., H.). 1 Tl. löst sich bei 18—19° in 60,3—63 Tln. Wasser (SCH., L.); 100 g Wasser lösen bei 23° 1,74 g (KUDIELKA, *M.* **29**, 358). $[\alpha]_D^{17}$: —26,5° (in 20%iger Salzsäure; 0,508 g in 10 ccm Lösung) (SCH., L.); $[\alpha]_D^{20}$: —22,99° (in 20%iger Salzsäure; 0,6223 g in 13,6722 g Lösung) (M.). — Kupfersalz. 100 g Wasser lösen bei 23° 0,00377 g (K.).

Formyl-l-α-amino-n-capronsäure $C_7H_{13}O_3N = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH(NH\cdot CHO)\cdot CO_2H$. *B.* Man erwärmt eine alkoh. Lösung der Formyl-dl-α-amino-n-capronsäure (S. 434) mit Brucin und zerlegt das auskrystallisierende Brucinsalz der Formyl-l-α-amino-capronsäure mit Natronlauge (MARKO, *A.* **362**, 334). — Nadeln (aus Wasser). F: 115—118,5° (korr.). $[\alpha]_D^{20}$: —17,53° (in absol. Alkohol; 1,338 g in 11,8635 g Lösung).

c) ***Optisch aktive (?) α-Amino-n-capronsäure*** $C_6H_{13}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Eine α-Amino-n-capronsäure scheint neben dem gewöhnlichen Leucin bei der Hydrolyse des Caseins sowie bei der Hydrolyse des Nackenbandes des Ochsens zu entstehen (HECKEL, *M.* **29**, 15; SAMEC, *M.* **29**, 58).

d) ***Inaktive α-Amino-n-capronsäure, dl-α-Amino-n-capronsäure*** $C_6H_{13}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Brom-n-capronsäure und konz. wäßr. Ammoniak bei 120° (HÜFNER, *Z.* **1868**, 616; *J. pr.* [2] **1**, 6; SCHULZE, LIKIERNIK, *H.* **17**, 528). — Fettglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmilzt im offenen Capillarröhrchen bei 275° (korr.) (KUDIELKA, *M.* **29**, 353), im zugeschmolzenen Capillarröhrchen je nach der Dauer des Erhitzens zwischen 300° und 308° (korr.) (K.). 1 Tl. löst sich bei 22° in 83 Tln. Wasser (SCH., L.), bei 23° in 86 Tln. Wasser (K.). — Wird durch Penicillium glaucum unter Hinterlassung der l-α-Amino-n-capronsäure gespalten (SCH., L.). Resorption im Tierkörper: FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **11**, 157.

$Cu(C_6H_{12}O_2N)_2$. Lichtblaue Blättchen. 100 g Wasser lösen bei 23° 0,00351 g (K.). — $Co(C_6H_{12}O_2N)_2$. Rote Blättchen. 100 g Wasser lösen bei 22° 0,0212 g (K.). — $Ni(C_6H_{12}O_2N)_2$. Grünlichblaue Blättchen. 100 g Wasser lösen bei 27° 0,02867 g (K.).

$C_6H_{13}O_2N + HNO_3$. Nadeln (HÜFNER, *J. pr.* [2] **1**, 12).

α-Amino-n-capronsäure-äthylester $C_8H_{17}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Amino-n-capronsäure und Alkohol mittels Chlorwasserstoffs (E. FISCHER, *B.* **34**, 450). — Öl. Kp_{11}: 90—91°. D^{17}: 0,9335. Pikrat s. bei Pikrinsäure Syst. No. 523.

α-Methylamino-n-capronsäure $C_7H_{15}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH(NH\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Brom-n-capronsäure und Methylamin (DUVILLIER, *A. ch.* [5] **29**, 166; FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **11**, 174). — Nadeln (aus Wasser); Blättchen (aus Alkohol). Verflüchtigt sich oberhalb 110° unter teilweiser Zers., ohne zu schmelzen; unlöslich in Äther; löst sich bei 11° in 9,8 Tln. Wasser und bei 13° in 43,7 Tln. 94%igem Alkohol (D.). Die wäßr. Lösung schmeckt bitter (D.). — Gibt mit Eisenchlorid eine intensiv rote Färbung und beim Kochen einen gelblichbraunen Niederschlag (D.). Verhalten im Tierkörper: FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **11**, 175.

$Cu(C_7H_{14}O_2N)_2 + 2H_2O$. Blaue Blättchen. 1 Liter Wasser löst 8—10 g Salz. Löslich in Alkohol (D.).

$C_7H_{15}O_2N + HCl$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (D.). — $2C_7H_{15}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (D.).

α-Dimethylamino-n-capronsäure $C_8H_{17}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH[N(CH_3)_2]\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Brom-n-capronsäure und 3 Mol.-Gew. Dimethylaminlösung bei 100° im geschlossenen Rohr (DUVILLIER, *Bl.* [3] 13, 484). Aus α-Brom-n-capronsäure und wäßr. 33%iger Dimethylaminlösung bei 40° (FRIEDMANN, *B. Ph. P.* 11, 200). — Nadeln mit 2 H_2O; wird wasserfrei bei 110° (D.); Nadeln mit abgestumpften Ecken (aus Essigester) (F.). Schmilzt bei 161—162° und sublimiert bei höherem Erhitzen (F.). 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 98 Tle. der wasserhaltigen Säure (D.). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, löslich in warmem Benzol, schwer in Essigester, unlöslich in Äther und Petroläther (F.). — Verhalten im Tierkörper: F.

$Cu(C_8H_{16}O_2N)_2 + H_2O$. Blaue Blättchen (D.; F.). 1 Tl. löst sich bei 20° in 107 Tln. Wasser und in 2 Tln. Alkohol (D.).

$C_8H_{17}O_2N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen. Schmilzt beim Kochen mit Wasser und löst sich dann darin auf. 1 Tl. löst sich bei 14° in 38 Tln. Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol (D.). — $2C_8H_{17}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Prismen (aus Wasser). 100 Tle. Wasser lösen bei 14° 19,666 Tle. Salz (D.).

α-Dimethylamino-n-capronsäure-chlormethylat $C_9H_{20}O_2NCl = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH[NCl(CH_3)_3]\cdot CO_2H$. *B.* Das Goldsalz wird erhalten, wenn man dl-α-Amino-n-capronsäure mit Methyljodid und Kalilauge in Methylalkohol umsetzt, die Lösung mit Salzsäure ansäuert und mit Goldchlorid fällt (KUDIELKA, *M.* 29, 356). — $C_9H_{20}O_2N\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 142°.

α-Äthylamino-n-capronsäure $C_8H_{17}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH(NH\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Brom-n-capronsäure und Äthylamin in wäßr. Lösung (DUVILLIER, *A. ch.* [5] 20, 172). — Blättchen (aus Alkohol). Sublimiert bei starkem Erhitzen unter teilweiser Zers., ohne zu schmelzen. Löst sich bei 15° in 9,3 Tln. Wasser und bei 13° in 63,5 Tln. 94%igem Alkohol. Viel leichter löslich in siedendem Alkohol. Unlöslich in Äther. Wird durch Eisenchlorid intensiv rot gefärbt. — $Cu(C_8H_{16}O_2N)_2$. Krystallkrusten. Löslich in 100—125 Tln. Wasser, nicht viel mehr in heißem. — $2C_8H_{17}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Äther.

α-Diäthylamino-n-capronsäure $C_{10}H_{21}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH[N(C_2H_5)_2]\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Brom-n-capronsäure und 3 Mol.-Gew. Diäthylamin in konz. wäßr. Lösung im geschlossenen Rohr bei 100° (DUVILLIER, *Bl.* [3] 6, 90). — Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

$Cu(C_{10}H_{20}O_2N)_2$. Violettschwarze Krystalle. Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol.

$C_{10}H_{21}O_2N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Tafeln. Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol. — $2C_{10}H_{21}O_2N + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Orangerote Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser.

Formyl-α-amino-n-capronsäure $C_7H_{13}O_3N = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH(NH\cdot CHO)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-α-Amino-n-capronsäure und wasserfreier Ameisensäure auf dem Wasserbade (MARKO, *A.* 362, 333). — Nadeln (aus Wasser). F: 113—115° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwerer in Essigester, Äther, Benzol und Petroläther. — Läßt sich mit Hilfe von Brucin in die optisch aktiven Komponenten spalten.

6-Amino-hexansäure, ε-Amino-pentan-α-carbonsäure, ε-Amino-n-capronsäure $C_6H_{13}O_2N = H_2N\cdot CH_2\cdot[CH_2]_4\cdot CO_2H$. *B.* Man setzt das N-Benzoyl-ε-chlor-amylamin in alkoh. Lösung mit Natriumjodid um, kondensiert das Benzoyl-jodamylamin mit Kaliumcyanid und erhitzt das so entstehende Nitril der Benzoylaminocapronsäure mit konz. Salzsäure in geschlossenem Rohr auf 160—170° (v. BRAUN, STEINDORFF, *B.* 38, 174, 176; v. B., *B.* 40, 1839). Durch Erhitzen des Anhydrids $\begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2\cdot CO \end{matrix}\!\!>\!NH$ (Syst. No. 3179) mit Salzsäure (WALLACH, *A.* 312, 188). Durch Kochen des aus [δ-Brom-butyl]-phthalimid und Natriummalonester entstehenden Phthalimidobutylmalonesters $C_6H_4(CO)_2N\cdot[CH_2]_4\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) bis zum Aufhören der CO_2-Entwicklung (GABRIEL, MAASS, *B.* 32, 1269). — Blättchen (aus Methylalkohol + Äther). Sintert von 190° an, schmilzt bei 202—203° (G., M.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Methylalkohol, unlöslich in Äthylalkohol (G., M.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung Adipinsäure (WALLACH, *A.* 343, 44). Gibt bei der Einw. von salpetriger Säure δ.ε-Hexensäure (Bd. II, S. 434) und etwas γ.δ-Hexensäure (Bd. II, S. 435) (W., *A.* 312, 190; 343, 48). — $C_6H_{13}O_2N + HBr$. Krystallmehl (aus Alkohol + Äther). Sintert bei 90° und schmilzt bei 105° (G., M.).

Über eine **Verbindung** $C_6H_{13}O_2N$, die vielleicht als eine **Aminocapronsäure** aufzufassen ist, vgl. bei N-Nitroso-α-pipecolin, Syst. No. 3040.

Diamino-n-capronsäuren.

2.6-Diamino-hexansäuren, α.ε-Diamino-pentan-α-carbonsäuren, α.ε-Diamino-n-capronsäuren $C_6H_{14}O_2N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$.

a) ***In salzsaurer Lösung rechtsdrehende α.ε-Diamino-n-capronsäure. d-Lysin*** $C_6H_{14}O_2N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot \overset{*}{C}H(NH_2) \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl.: DRECHSEL, *B.* **25**, 3504; ELLINGER, *B.* **32**, 3542; E. FISCHER, WEIGERT, *C.* **1902** I, 985; *B.* **35**, 3772. — *V.* In den Keimpflanzen von Lupinus luteus, Lupinus albus. Vicia sativa, Pisum sativum (SCHULZE, *H.* **28**, 465; **30**, 241). Im Safte von Kartoffelknollen (SCHU., *L. V. St.* **59**, 331). Im Blut bei Leberatrophie, neben anderen Aminosäuren (NEUBERG, RICHTER, *C.* **1904** I, 1282). — *B.* d-Lysin wurde zuerst von DRECHSEL (*J. pr.* [2] **39**, 425; *du Bois-Reymonds Arch. f. Physiol.* **1891**, 254; *C.* **1891** II, 712) beim Kochen von Casein mit konz. Salzsäure in Gegenwart von etwas Zinn erhalten. Es entsteht bei der Hydrolyse von pflanzlichen Proteinen durch Säuren, so bei der Hydrolyse von Leukosin (aus Weizen) (Syst. No. 4811) (OSBORNE, CLAPP, *C.* **1907** I, 485; *Fr.* **47**, 81), Legumelin (aus Erbsen) (Syst. No. 4811) (OS., HEYL, *C.* **1908** II, 1937), Vignin (aus Vigna sinensis) (Syst. No. 4812), Vicilin (aus Erbsen) (OS., HEYL, *C.* **1908** II, 1937), Glycinin (aus Soja hispida) (Syst. No. 4812) (OS., CL., *C.* **1908** I, 50; *Fr.* **48**, 628), Phaseolin (aus Phaseolus vulgaris) (Syst. No. 4812) (OS., CL., *C.* **1908** I, 1187; *Fr.* **48**, 108), Amandin (aus Prunus amygdalus) (Syst. No. 4812) (OS., CL., *C.* **1908** I, 1188), Excelsin (aus Paranüssen) (Syst. No. 4812) (OS., CL., *C.* **1907** II, 1799; *Fr.* **48**, 622), Edestin aus Hanfsamen (Syst. No. 4812) (SCHULZE, WINTERSTEIN, *H.* **33**, 556; KOSSEL, PATTEN, *H.* **38**, 42), Globulin aus Kürbissamen (Syst. No. 4812) (OS., CL., *C.* **1908** I, 50; *Fr.* **49**, 152), Legumin aus Erbsen (Syst. No. 4812), (OS., CL., *C.* **1907** II, 615; *Fr.* **48**, 698; OS., HEYL, *C.* **1908** II, 1368), Legumin aus Wicken (Syst. No. 4812) (OS., HEYL, *C.* **1908** II, 1368), Glutenin aus Weizen (Syst. No. 4812a) (OS., CL., *C.* **1907** I, 485; *Fr.* **47**, 81). Weiteres über Bildung aus pflanzlichen Proteinen s. in den tabellarischen Zusammenstellungen bei OSBORNE, LEAVENWORTH, BRAUTLECHT, *Amer. Journ. Physiol.* **23**, 194; OSBORNE, The Vegetable Proteins [London 1909], S. 59; ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. IV [Berlin 1911], S. 638. d-Lysin entsteht bei der Hydrolyse von tierischen Proteinen durch Säuren, so bei der von Eieralbumin (Syst. No. 4825) (SIEGFRIED, *B.* **24**, 428; HUGOUNENQ, GALIMARD, *C. r.* **143**, 242; SKRAUP, KAAS, *A.* **351**, 388; SK., HUMMELBERGER, *M.* **30**, 127), von BENCE-JONESschem Eiweißkörper (Syst. No. 4828) (ABDERHALDEN, ROSTOSKI, *H.* **46**, 135), von Syntonin (Syst. No. 4828) (HART, *H.* **33**, 355), Glutokyrin (Syst. No. 4831) (SIEGFRIED, *C.* **1903** I, 1144), Trypsinfibrinpepton α und β (Syst. No. 4831) (SIE., *H.* **35**, 164), Thymushiston (Syst. No. 4832) (LAWROW, *H.* **28**, 389; KOSSEL, KUTSCHER, *H.* **31**, 190), Gadushiston (Syst. No. 4832) (KO., KU., *H.* **31**, 195), Lotahiston (Syst. No. 4832) (KO., KU., *H.* **32**, 354), Sturin (Syst. No. 4833) (KO., *H.* **25**, 178; KO., KU., *H.* **31**, 184), Cyprinin (Syst. No. 4833) (KO., DAKIN, *H.* **40**, 568), Chondromucoid (Syst. No. 4835) (MAYEDA, *H.* **58**, 485), Gelatine (Syst. No. 4836) (DRECHSEL, ERNST FISCHER, *du Bois-Reymonds Arch. f. Physiol.* **1891**, 265; HART, *H.* **33**, 357; SKRAUP, BICHLER, *M.* **30**, 469), Gorgonin (Syst. No. 4837) (DRECHSEL, *J.* **1896**, 2060), Keratin (Syst. No. 4837) (ABD., VOITINOVICI, *H.* **52**, 361; ARGIRIS, *H.* **54**, 92), Neurokeratin (Syst. No. 4837) (AR., *H.* **54**, 89), KOILIN (Syst. No. 4837) (V. KNAFFL-LENZ, *H.* **52**, 472), von der Substanz der Eihaut von Scyllium stellare (Syst. No. 4837) (PREGL, *H.* **56**, 8), bei der Hydrolyse von Sericin (Syst. No. 4837) (E. FISCHER, SKITA, *H.* **35**, 224), Spongin (Syst. No. 4837) (KO., KU., *H.* **31**, 205), Oxyhämoglobin (Syst. No. 4840) (ABD., *H.* **37**, 490), Casein (Syst. No. 4845) (HART, *H.* **33**, 356), Vitellin (aus Eigelb) (Syst. No. 4846) (HUGOUNENQ, *C. r.* **142**, 173; *A. ch.* [8] **8**, 115; LEVENE, ALSBERG, *C.* **1906** II, 1343; OS., JONES, *C.* **1909** I, 1766); bei der Hydrolyse des Amyloids aus Leber (Syst. No. 4849) (NEUBERG, *C.* **1904** II, 1576; MAYEDA, *H.* **58**, 476), bei der Hydrolyse von Pseudomucin (Syst. No. 4847) (OTORI, *H.* **42**, 455; **43**, 80) und Clupeovin (Syst. No. 4848) (HUGOUNENQ, *C. r.* **143**, 693). Weiteres über die Bildung durch Hydrolyse tierischer Produkte vgl. in der tabellarischen Zusammenstellung bei ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. IV [Berlin 1911], S. 639. — Bei der Selbstgärung der Hefe (KUTSCHER, *H.* **32**, 73). Bei der Selbstverdauung der Thymusdrüse (KU., *H.* **34**, 114), der Darmwand (KU., SEEMANN, *H.* **35**, 434), der Pankreasdrüse (DRECHSEL, HEDIN, *C.* **1891** II, 712; KU., LOHMANN, *H.* **44**, 382), der Leber (LEVENE, *H.* **41**, 398), der Stierhoden (MOCHIZUKI, KOTAKA, *H.* **43**, 165). Bei der Verdauung von Fibrin (Syst. No. 4828) durch Papayotin (KU., LOHMANN, *H.* **46**, 384). Bei langandauernder peptischer Verdauung von Eieralbumin (LANGSTEIN, *B. Ph. P.* **2**, 229). Bei der enzymatischen Zersetzung von Casein (vgl. BISSEGGER, STEGMANN, *H.* **58**, 147), findet sich daher auch im Emmentaler Käse (WINTERSTEIN, THÖNY, *H.* **36**, 36) und im reifen Cheddarkäse (VAN SLYKE, HART, *C.* **1903** I, 657; *Am.* **29**, 380). Bei der tryptischen Verdauung von Fibrin (DRECHSEL, HEDIN) und von Sturin (KOSSEL, MATHEWS, *H.* **25**, 190).

Zur *Darst.* durch Spaltung von Eiweißstoffen vgl.: KOSSEL, KUTSCHER, *H.* **31**, 166; WEISS, *H.* **52**, 108, sowie ABDERHALDEN, Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden,

Bd. II [Berlin, Wien 1910], S. 498, 518; ABDERHALDEN, *Biochemisches Handlexikon*, Bd. IV [Berlin 1911], S. 641. Isolierung aus Pflanzensäften und Trennung von anderen organischen Basen: SCHULZE, *L. V. St.* **59**, 344. Trennung von Histidin und Arginin und quantitative Bestimmung: KOSSEL, KUTSCHER, *H.* **31**, 165; WEISS, *H.* **52**, 108; vgl. auch ABDERHALDEN, Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. II [Berlin, Wien 1910], S. 498; ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. IV [Berlin 1911], S. 642. Abscheidung durch Natriumpikrat als Lysinpikrat: Ko., *H.* **26**, 586. Isolierung als $C_6H_{14}O_2N_2 + AgNO_3 + HNO_3$: HEDIN, *H.* **21**, 301. Isolierung durch Fällung mit Quecksilberchlorid und Barytwasser: WINTERSTEIN, *H.* **45**, 77. Zur Reinigung führt man Lysin mit Benzoylchlorid und Natronlauge in sein Dibenzoylderivat, die Lysursäure (Syst. No. 923), über und zerlegt diese durch Erhitzen mit einem Gemisch gleicher Volumteile konz. Salzsäure und Alkohol auf 130° (DRECHSEL, *B.* **28**, 3190).

Lysin ist in freiem Zustande nicht krystallisiert erhalten worden. Versuche zu seiner Darst.: DRECHSEL, *B.* **25**, 2455; vgl. indessen SIEGFRIED, *H.* **46**, 409. Das natürliche Lysin dreht als Hydrochlorid in wäßr. Lösung nach rechts (LAWSON, *H.* **28**, 395). — Wird beim Erhitzen mit Barytwasser auf 150° (SI., *B.* **24**, 431) oder mit Salzsäure auf 165—170° racemisiert (E. FISCHER, WEIGERT, *B.* **35**, 3778). Versuche zur Bestimmung der elektrolytischen Dissoziation als Base und als Säure: KANITZ, *H.* **47**, 494. — Lysin liefert beim Erhitzen neben anderen Produkten Pentamethylendiamin (NEUBERG, NEIMANN, *H.* **45**, 118). Gibt bei der Oxydation mit Bariumpermanganat Blausäure, Glutarsäure, Oxalsäure und Glutaminsäure (?) (ZICKGRAF, *B.* **35**, 3401). Gibt in der Kalischmelze Essigsäure und Propionsäure (HENDERSON, *H.* **29**, 324). Schwefelsaures Lysin gibt mit Bariumnitrit neben anderen Produkten eine bei 200—201° schmelzende Aminooxycapronsäure (Syst. No. 376) (SZYDLOWSKI, *M.* **27**, 825). Bindung von Kohlensäure durch Lysin in Gegenwart von Kalkmilch: SIEGFRIED, NEUMANN, *H.* **54**, 431. Lysin wird durch Behandeln mit Phenylisocyanat und nachfolgendes Kochen mit Salzsäure in eine Verbindung $C_{20}H_{22}O_3N_4$ (Syst. No. 3774) übergeführt (HERZOG, *H.* **34**, 525; E. FISCHER, WEIGERT, *C.* **1902** I, 986; *B.* **35**, 3777). Geht unter der Einw. von faulendem Pankreas in Pentamethylendiamin über (ELLINGER, *B.* **32**, 3542).

$C_6H_{14}O_2N_2 + 2\,HCl$ (DRECHSEL, *C.* **1891** II, 712; SIEGFRIED, *B.* **24**, 430). Krystalle (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 193° (HENDERSON, *H.* **29**, 321). $[\alpha]_D^{20}$: +15,29° (in Wasser; p = 3,00) (HEND.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — Pikrolonat s. bei Pikrolonsäure, Syst. No. 3561. — $C_6H_{14}O_2N_2 + HNO_3 + AgNO_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol + Äther) (HEDIN, *H.* **21**, 301). — $2\,C_6H_{14}O_2N_2 + 4\,HCl + 3\,AuCl_3 + 2\,H_2O$. Beginnt bei 120° zu sintern, wird bei 152—155° klar (ACKERMANN, *H.* **56**, 313). — $C_6H_{14}O_2N_2 + 2\,HCl + PtCl_4 + CH_4O$ (SIEGFRIED, *B.* **24**, 431). — $C_6H_{14}O_2N_2 + 2\,HCl + PtCl_4 + C_2H_6O$ (DR.; SIE., *B.* **24**, 423, 430). Gelbrote Prismen (aus Wasser + Alkohol).

Eine mit Lysin isomere Verbindung $C_6H_{14}O_2N_2$ aus Ricinussamen s. Syst. No. 4869.

Akt. Amino-guanidino-n-capronsäure, Guanyl-d-lysin $C_7H_{16}O_2N_4 = H_2N\cdot CH_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH[NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2]\cdot CO_2H$ oder $H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CH_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus salzsaurem Lysin, gelöst in Wasser und Cyanamidsilber (HECKEL, *M.* **29**, 781). — Die Lösung des Nitrats, die man durch Zerlegen des Salzes $C_7H_{16}O_2N_4 + HNO_3 + AgNO_3$ in Wasser mit Schwefelwasserstoff erhält, zeigt $[\alpha]_D$: +5,37° (0,6541 g des Silbersalzes wurden durch H_2S zerlegt, die vom Schwefelsilber abfiltrierte Lösung und die Waschwässer wurden auf 7,5 ccm gebracht). — $2\,C_7H_{16}O_2N_4 + Cu(NO_3)_2$. Dunkelblaue Plättchen (aus Wasser). F: 210° (Zers.). — $C_7H_{16}O_2N_4 + HNO_3 + AgNO_3$. Nadeln. F: 125° (Zers.).

[d-Lysin]-N.N'-dicarbonsäure $C_8H_{14}O_6N_2 = HO_2C\cdot NH\cdot CH_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH(NH\cdot CO_2H)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Lysin und Kohlendioxyd in Gegenwart von Kalkmilch (SIEGFRIED, *H.* **46**, 408). — $Ca_3(C_8H_{11}O_6N_2)_2$.

b) ***Inakt. α.ε-Diamino-n-capronsäure, dl-Lysin*** $C_6H_{14}O_2N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Man reduziert α-Oximino-δ-cyan-valeriansäureäthylester mit Natrium und Alkohol, verdünnt mit Wasser und kocht die Lösung (E. FISCHER, WEIGERT, *C.* **1902** I, 985; *B.* **35**, 3774). Man setzt α-Brom-ε-benzoylamino-n-capronsäure (Syst. No. 920) mit konz. wäßr. Ammoniak um und erhitzt die α-Amino-ε-benzoylamino-capronsäure (Syst. No. 923) mit Salzsäure unter Druck auf 115° (v. BRAUN, *B.* **42**, 844). Aus Phthalimido-cyanpropyl-malonsäurediäthyl-ester $(C_2H_5\cdot O_2C)_2C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CN)\cdot N(OC)_2C_6H_4$ durch Reduktion mit Natrium und zu dem Amin $(C_2H_5\cdot O_2C)_2C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2)\cdot N(OC)_2C_6H_4$ und Spaltung des Rohproduktes mit konz. Salzsäure (SÖRENSEN, *C.* **1903** II, 35). Beim Erhitzen von d-Lysin mit Barytwasser auf 150° (SIEGFRIED, *B.* **24**, 429, 431). Durch Erhitzen von d-Lysin mit 20%iger Salzsäure auf 165—170° (E. F., W., *B.* **35**, 3778). Beim Kochen von Casein mit Barytwasser (STEUDEL, *H.* **35**, 543). — Das freie inaktive Lysin ist nicht bekannt. Zu seiner Charakterisierung können das Hydrochlorid (S. 437), das Pikrat (Syst. No. 523) und die N.N'-Dibenzoylverbindung (Syst. No. 923) dienen.

$C_6H_{14}O_2N_2 + 2HCl$ (v. BRAUN, *B.* **42**, 844). Krystallinisch. Erweicht gegen 182°, schmilzt bei 183—186° (korr.) (E. F., W.). Sehr leicht löslich in Wasser (E. F., W.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — $C_6H_{14}O_2N_2 + 2HCl + 2AuCl_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Bräunt sich gegen 170°, zersetzt sich bei 173—176° (ACKERMANN, *H.* **56**, 314). — $C_6H_{14}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Prismen (SIEGFRIED, *H.* **43**, 364; vgl. S., *B.* **24**, 429). — $C_6H_{14}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4 + C_2H_6O$. Wird über konz. Schwefelsäure alkoholfrei (A., *H.* **56**, 314).

Inakt. α.ε-Diamino-n-capronsäure-methylester, dl-Lysin-methylester $C_7H_{16}O_2N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus inakt. Lysin und Methylalkohol durch HCl (E. FISCHER, SUZUKI, *C.* **1905** I, 354; *B.* **38**, 4180). — Alkalisch reagierender Sirup. Geht beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100° in das inakt. Lysinanhydrid (Syst. No. 3774) über. — $C_7H_{16}O_2N_2 + 2HCl$. Prismen (aus Alkohol + Äther). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 218° (korr.) (Zers.). Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

Inakt. Lysyl-lysin $C_{12}H_{26}O_3N_4 = H_2N\cdot CH_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ oder $H_2N\cdot CH_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot[CH_2]_3\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Aus dem rohen Lysinmethylester mittels n-Natronlauge bei 12—15° (E. F., S., *B.* **38**, 4182). — Nur in Form des Pikrates (s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523) bekannt.

Inakt. Lysyl-lysin-methylester $C_{13}H_{28}O_3N_4 = H_2N\cdot CH_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$ oder $H_2N\cdot CH_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot[CH_2]_3\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Aus Lysyl-lysin und Methylalkohol durch HCl (E. F., S., *B.* **38**, 4183). — $C_{13}H_{28}O_3N_4 + 3HCl$. Täfelchen oder Prismen (aus Methylalkohol). F: 205° (korr.) (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser und warmem Methylalkohol, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Äther.

x.x-Diamino-hexansäure, x.x-Diamino-pentan-α-carbonsäure, x.x-Diamino-n-capronsäure $C_6H_{14}O_2N_2 = C_5H_9(NH_2)_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen der Sorbinsäure (Bd. II, S. 483) mit wäßr. Ammoniak, das bei 0° gesättigt ist, auf 150° (E. FISCHER, SCHLOTTERBECK, *B.* **37**, 2359). — Alkalisch reagierender Sirup. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die verd. wäßr. Lösung wird durch Tannin und Sublimat, die angesäuerte durch Phosphorwolframsäure gefällt. Liefert beim Erhitzen auf 150° unter Abspaltung von H_2O und NH_3 eine Verbindung C_6H_9ON (s. u.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

Verbindung C_6H_9ON. *B.* Beim mehrstündigen Erhitzen der x.x-Diamino-n-capronsäure (s. o.) auf 150° (E. F., SCH., *B.* **37**, 2360). — Prismen (aus Äther). F: 109° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Wasser, Benzol, schwer in Äther, sehr wenig in kaltem, ziemlich leicht in heißem hochsiedendem Ligroin. Verwandelt sich beim Erhitzen mit überschüssigem Barytwasser auf dem Wasserbade in eine in Wasser und Alkohol leicht lösliche Aminosäure.

2. ***Aminoderivat der 2-Methyl-pentansäure-(1)*** $C_6H_{12}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

5-Amino-2-methyl-pentansäure, ε-Amino-pentan-β-carbonsäure, δ-Amino-α-methyl-n-valeriansäure $C_6H_{13}O_2N = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt 10 g Methyl-[γ-phthalimido-propyl]-malonsäurediäthylester $C_8H_4O_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (erhalten durch 4-stdg. Kochen von 40 g [γ-Brom-propyl]-phthalimid mit einer Lösung von 28 g Methylmalonsäurediäthylester und 3,7 g Natrium in 40 ccm absol. Alkohol) mit 50 ccm Salzsäure (D: 1,13) 4 Stdn. lang auf 170—175° (ASCHAN, *B.* **24**, 2444). — Prismen oder Blättchen (aus 90%igem Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, unter Schäumen bei 168° und zerfällt dabei in 2-Oxo-3-methyl-piperidin $C_6H_{11}ON$ (Syst. No. 3179) und Wasser. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol und Äther. — $2C_6H_{13}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Blätter. Zersetzt sich unter Schäumen bei 190°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther.

3. ***Aminoderivate der 2-Methyl-pentansäure-(5)*** $C_6H_{12}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

4-Amino-2-methyl-pentansäuren-(5), α-Amino-γ-methyl-butan-α-carbonsäuren, α-Amino-isobutylessigsäuren, Leucine $C_6H_{13}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$.

a) ***In wäßriger Lösung linksdrehende α-Amino-isobutylessigsäure, l-Leucin*** $C_6H_{13}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$.

Geschichtliches. Die Zusammensetzung des zuerst von PROUST (*A. ch.* [2] **10**, 40) und BRACONNOT (*A. ch.* [2] **13**, 119) beobachteten Leucins wurde von LAURENT und GERHARDT (*C. r.* **27**, 256), von CAHOURS (*C. r.* **27**, 265) und von STRECKER (*A.* **72**, 89) ermittelt; die Konstitution wurde von E. SCHULZE und LIKIERNIK (*B.* **24**, 669; *H.* **17**, 513) festgestellt.

Vorkommen, Bildung und Darstellung von l-Leucin.

Vorkommen in Pflanzen und Bildung aus pflanzlichen Produkten. Findet sich im wäßr. Extrakt der Hefe (GMELIN, *H.* **18**, 23). Entsteht bei der Selbstvergärung von Hefe (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* [2] **21**, 204; SALKOWSKI, *H.* **13**, 527; **54**, 398; F. EHRILCH, *Bio. Z.* **8**, 410; *C.* **1908** I, 1633). Findet sich in dem wäßr. Extrakt des Mutterkorns (BUCHHEIM, *Ar.* **207**, 32), im Preßsaft von Psalliota campestris (Champignon) (ABDERHALDEN, RILLIET, *H.* **55**, 395), im alkoh. Auszug des Fliegenschwammes (LUDWIG, *Ar.* **160**, 209; *J.* **1862**, 516), im Preßsaft des Zuckerrohrs (SHOREY, *Am. Soc.* **20**. 133). Entsteht bei der sauren Hydrolyse des Zeins (Syst. No. 4813) (LANGSTEIN, *H.* **37**, 508; OSBORNE, CLAPP, *C.* **1908** I, 1188), des alkalilöslichen Proteins aus Mais (OSB., CL., *C.* **1908** I, 1188), der Weizenproteine (ABD., SAMUELY, *H.* **44**, 276; ABD., MALENGREAU, *H.* **48**, 513; OSB., CL., *C.* **1907** I, 485; *Fr.* **47**, 81). Beim Abbau von Gliadin (aus Weizenmehl) durch Bacillus mesentericus vulgatus (ABD., EMMERLING, *H.* **51**, 394). Bei der sauren Hydrolyse von Roggenprolamin („Gliadin aus Roggenmehl") (Syst. No. 4813) (OSB., CL., *C.* **1908** I, 1189), von Hordein (Syst. No. 4813) (OSB., CL., *C.* **1907** II, 1799; KLEINSCHMITT, *H.* **54**, 111), von Edestin (aus Hanfsamen) (Syst. No. 4812) (ABD., *H.* **37**, 499). Findet sich in den Abfallaugen der Rübenzuckerfabrikation (F. EHRLICH, *C.* **1903** II, 811; *B.* **37**, 1814; vgl. v. LIPPMANN, *B.* **17**, 2837), im Safte von Chenopodium album (REINSCH, *J.* **1863**, 614; **1867**, 531; v. GORUP-BESANEZ. *B.* **7**, 147). Entsteht bei der sauren Hydrolyse von Amandin (aus Mandeln) (Syst. No. 4812) (OSB., CL., *C.* **1908** I, 1188). Findet sich in Lupinenkeimlingen (Lupinus albus, L. luteus und L. angustifolius) (SCHULZE, *H.* **22**, 425, 428, 430; **24**, 106; **30**, 274, 280; *Ch. Z.* **21**, 625; WASSILJEW, *L. V. St.* **55**, 45). Entsteht bei der sauren Hydrolyse des Eiweißes der Lupinensamen (Conglutin, Syst. No. 4812) (WINTERSTEIN, PANTANELLI, *H.* **45**, 67; ABD., HERRICK, *H.* **45**, 480), bei der Autodigestion von 2—3-tägigen Pflanzen von Lupinus albus (SCHULZE, CASTORO, *H.* **38**, 239; **43**, 170), bei der Einw. der aus 2-tägigen Keimpflanzen von Lupinus angustifolius gewonnenen proteolytischen Enzyme auf Conglutin (Syst. No. 4812) (BUTKEWITSCH, *H.* **32**, 33). Findet sich in Wickenkeimlingen (v. GORUP-BESANEZ, *B.* **7**, 146, 569; COSSA, *B.* **8**, 1357; SCHULZE, *H.* **17**, 208; **30**, 246; *L. V. St.* **46**, 383). Entsteht bei der sauren Hydrolyse von Legumin aus Wicken (Syst. No. 4812) (OSB., HEYL, *C.* **1908** II, 1368; vgl. RITTHAUSEN, *J. pr.* [1] **107**, 220). Findet sich in etiolierten Erbsenkeimlingen (SCHULZE, *H.* **30**, 268). Entsteht bei der sauren Hydrolyse von Legumelin aus Erbsen (Syst. No. 4811) (OSB., HEYL, *C.* **1908** II, 1937), von Legumin aus Erbsen (Syst. No. 4812) (OSB., CL., *C.* **1907** II, 615), von Vicilin (Syst. No. 4812) (OSB., HEYL, *C.* **1908** II, 1937), von Glycinin (aus Sojabohnen) (Syst. No. 4812) (OSB., CL., *C.* **1908** I, 50), von Phaseolin aus weißen Bohnen (Syst. No. 4812) (ABD., BABKIN, *H.* **47**, 354; OSB., CL., *C.* **1908** I, 1187; *Fr.* **48**, 108; vgl. ABD., VOITINOVICI, *H.* **52**, 348), von Vignin aus Kuherbsen (Syst. No. 4812) (OSB., HEYL, *C.* **1908** II, 1188). Entsteht bei der sauren Hydrolyse (ABD., ROSTOSKI, *H.* **44**, 265) und bei der Einw. von Pankreassaft auf das Globulin („Edestin") aus Baumwollsamen (Syst. No. 4812) (ABD., REINBOLD, *H.* **46**, 159). Entsteht bei der Hydrolyse von Excelsin aus Paranüssen (Syst. No. 4812) (OSB., CL., *C.* **1907** II, 1799). Findet sich in geringer Menge in den Kartoffelknollen (SCHULZE, BARBIERI, *B.* **12**, 1924), in den Kürbiskeimlingen (SCHULZE, BARBIERI, *J. pr.* [2] **20**, 385; SCHULZE, *J. pr.* [2] **32**, 433). Entsteht bei der sauren Hydrolyse von krystallisiertem Eiweiß aus Kürbissamen (Syst. No. 4812) (ABD., BERGHAUSEN, *H.* **49**, 15; OSB., CL., *C.* **1908** I, 50), von Globulin („Edestin") aus Sonnenblumensamen (Syst. No. 4812) (ABD., REINBOLD, *H.* **44**, 284).

Vorkommen in tierischen Organismen (vgl. auch S. 439 unter Bildung durch enzymatische Zersetzung tierischer Produkte).

Leucin findet sich normal in der Milz, dem Pankreas, den Lymphdrüsen, Speicheldrüsen, der Schilddrüse und Thymusdrüse (RADZIEJEWSKI, *J.* **1866**, 721; *Z.* **1866**, 416; vgl. FRERICHS, STÄDELER, *J.* **1856**, 702). Pathologisch findet es sich im Eiter (BÖDEKER, *J.* **1856**, 713), ferner bei Lebererkrankungen (z. B. akuter Leberatrophie) in der Leber (FRERICHS, STÄDELER, *J.* **1854**, 675; **1856**, 702; TAYLOR, *H.* **34**, 581) und im Blut (NEUBERG, RICHTER, *C.* **1904** I, 1282), bei Typhus in der Leber (STÄDELER, *J.* **1856**, 708), bei Leukämie in der Leber (E. SALKOWSKI, *J. Th.* **1880**, 457), bei Variola und Typhus in der Leber und im Harn (VALENTINER, *J.* **1854**, 675) und bei Phosphorvergiftung in der Leber (SOTNITSCHEWSKI, *H.* **3**, 391) und im Harn (ABDERHALDEN, BARKER, *H.* **42**, 526). Leucin findet sich ferner im Magen- und Darminhalt von Schmetterlingspuppen (SCHWARZENBACH, *J.* **1857**, 538), sowie in Crustaceen, Spinnen und Insekten (STÄDELER, FRERICHS, *J. pr.* [1] **73**, 48).

Bildung durch chemische Zersetzung tierischer Produkte.
Leucin entsteht bei der Hydrolyse von tierischen Proteinen mit Säuren, so bei der Hydrolyse von krystallisiertem Eieralbumin (Syst. No. 4825) (ABDERHALDEN, PREGL, *H.* **46**, 24; vgl. BOPP, *A.* **69**, 26), Serumalbumin (Syst. No. 4826) (ABD., *H.* **37**, 495; vgl. BOPP, *A.* **69**, 26), Lactalbumin (aus Kuhmilch) (Syst. No. 4827) (ABD., PŘIBRAM, *H.* **51**, 409), Fibrinogen (Syst. No. 4828) (ABD., VOITINOVICI, *H.* **52**, 371; vgl. BOPP, *A.* **69**, 26), BENCE-JONESschem Eiweißkörper (Syst. No. 4828) (ABD., ROSTOSKI, *H.* **46**, 131), Syntonin (Syst. No. 4828) (ABD., SASAKI, *H.* **51**, 406), Serumglobulin (Syst. No. 4828) (ABD., *H.* **44**, 22, 42; vgl. LEYER, KÖLLER, *A.* **83**, 336), Thymushiston (Syst. No. 4832) (ABD., RONA, *H.* **41**, 278); Leim (Gelatine) (Syst. No. 4836) (E. FISCHER, LEVENE, ADERS, *H.* **35**, 70; vgl.: BRACONNOT, *A. ch.* [2] **13**, 113; MULDER, *J. pr.* [1] **16**, 290; ZOLLIKOFER, *A.* **82**, 174; NENCKI, *J. pr.* [2] **15**, 395), Elastin (Syst. No. 4837) (ABD., SCHITTENHELM, *H.* **41**, 293), Gorgonin (Syst. No. 4837) (HENZE, *H.* **38**, 60), Ichthylepidin (Syst. No. 4837) (ABD., VOITINOVICI, *H.* **52**, 369), Keratin (Syst. No. 4837) (ABD., VOITINOVICI, *H.* **52**, 352, 361; E. FISCHER, DÖRPINGHAUS, *H.* **36**, 468, 471; ABD., WELLS, *H.* **46**, 31; ABD., LE COUNT, *H.* **46**, 40; vgl.: HINTERBERGER, *A.* **71**, 75; LEYER, KÖLLER, *A.* **83**, 332; ERLENMEYER, SCHÖFFER, *J.* **1859**, 596), Koilin (Syst. No. 4837) (HOFMANN, PREGL, *H.* **52**, 459), bei der Hydrolyse der Substanz der Eihäute von Scyllium stellare (Syst. No. 4837) (PREGL, *H.* **56**, 5), bei der Hydrolyse der Schalenhaut des Hühnereies (ABD., EBSTEIN, *H.* **48**, 532), bei der Hydrolyse von Seidenfibroin (Syst. No. 4837) (E. FISCHER, SKITA, *H.* **33**, 186), von verschiedenen Rohseiden (ABD., RILLIET, *H.* **58**, 337; ABD., BEHREND, *H.* **59**, 236; ABD., BRAHM, *H.* **61**, 256; ABD., SINGTON, *H.* **61**, 259; ABD., BROSSA, *H.* **62**, 129; ABD.; SPACK, *H.* **62**, 131; ABD., WORMS, *H.* **62**, 142), von Spinnenseide (E. FISCHER, *H.* **53**, 134), Spongin (Syst. No. 4837) (ABD., STRAUSS, *H.* **48**, 52), Oxyhämoglobin aus Pferdeblut (Syst. No. 4840) (E. FISCHER, ABD., *H.* **36**, 272), Oxyhämoglobin aus Hundeblut (ABD., BAUMANN, *H.* **51**, 397), von Casein (Syst. No. 4845) (E. FISCHER, *H.* **33**, 161; ABD., SCHITTENHELM, *H.* **47**, 462; vgl. BOPP, *A.* **69**, 26; HLASIWETZ, HABERMANN, *J. pr.* [2] **7**, 397). Bei der Einw. von Schwefelsäure auf Muskelfleisch (BRACONNOT, *A. ch.* [2] **13**, 118; MULDER, *J. pr.* [1] **16**, 290).

Bildung durch enzymatische Zersetzung tierischer Produkte (vgl. auch S. 438, Vorkommen in tierischen Organismen). Bei der Selbstverdauung der Lunge (JACOBY, *H.* **33**, 126), der Leber (LEVENE, *H.* **41**, 398), des Pankreas (LEV., *H.* **41**, 393; vgl. NENCKI, *J. pr.* [2] **15**, 390), des Magens (LAWROW, *H.* **33**, 313) und des Dünndarmes (KUTSCHER, SEEMANN, *H.* **35**, 434). Bei der Papayotinverdauung von Fibrin (Blutfibrin) (KUTSCHER, LOHMANN, *H.* **46**, 383; EMMERLING, *B.* **35**, 695). Bei der peptischen Verdauung von Eiweiß aus Blutserum (LANGSTEIN, *B. Ph. P.* **1**, 507), von krystallisiertem Hämoglobin des Pferdeblutes (SALASKIN, KOWALEWSKI, *H.* **38**, 567) und von Casein (LJUBAWIN, Medizinisch-chemische Untersuchungen von F. HOPPE-SEYLER, Berlin 1871, Heft 4, S. 463). Bei der tryptischen Verdauung von Leim (REICH-HERZBERGE, *H.* **34**, 119), von Bindegewebsmukoiden (POSNER, GIES, *C.* **1904** II, 999) und von Casein (RÖHMANN, *B.* **30**, 1978). Aus Fibrin durch Streptokokken (EMMERLING, *B.* **30**, 1863). Bei der Fäulnis von Eieralbumin, Serumalbumin und Fibrin (BOPP, *A.* **69**, 30). Bei der Fäulnis von Casein (BOPP, *A.* **69**, 30; vgl. PROUST, *A. ch.* [2] **10**, 40; BRACONNOT, *A. ch.* [2] **36**, 161; MULDER, *J. pr.* [1] **16**, 290); findet sich daher auch im Emmentaler Käse (WINTERSTEIN, *H.* **41**, 485).

Bildung von l-Leucin durch chemische Synthese. Aus d-α-Brom-isocapronsäure (Bd. II, S. 330) mit 25%igem wäßr. Ammoniak (E. FISCHER, CARL, *B.* **39**, 3999) oder aus ihrem Äthylester mit verflüssigtem Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 25° (E. F., *B.* **40**, 503).

Bildung von l-Leucin durch Zerlegung von racemischem Leucin. Man zerlegt das Formyl-dl-leucin (S. 451) in absolut-alkoholischer Lösung mit Brucin in die optisch aktiven Komponenten, entfernt das zunächst sich ausscheidende Brucinsalz des Formyl-d-leucins durch Filtration und gewinnt durch Eindampfen der Mutterlauge das Salz des Formyl-l-leucins. Man zerlegt das Salz durch Natronlauge und verseift das erhaltene Formyl-l-leucin (S. 443) durch Kochen mit 10%iger Salzsäure (E. FISCHER, WARBURG, *B.* **38**, 4002). Man zerlegt das Benzoyl-dl-leucin (Syst. No. 920) mit Cinchonin in wäßr. Lösung in die optisch aktiven Komponenten, entfernt das zunächst sich ausscheidende Cinchoninsalz des Benzoyl-d-leucins, isoliert aus den Mutterlaugen des Salzes das Benzoyl-l-leucin und kocht dieses mit 10%iger Salzsäure (E. FISCHER, *B.* **33**, 2375, 2378). — dl-Leucinäthylester wird durch Pankreasferment asymmetrisch verseift, so daß l-Leucin und [d-Leucin]-äthylester erhalten werden (WARBURG, *B.* **38**, 188; *H.* **48**, 205).

Darstellung. Man kocht 250 g Ovalbumin 20 Stdn. mit verd. Schwefelsäure (750 g konz. Schwefelsäure und $1^1/_2$ Liter Wasser), verdünnt mit 2 Liter Wasser, entfernt die Schwefelsäure genau durch Baryt, filtriert und wäscht das Bariumsulfat mit heißem Wasser aus, dampft das Filtrat bis zur Abscheidung des Tyrosins ein und filtriert dieses nach dem Erkalten ab. Man engt das Filtrat bis zur beginnenden Krystallisation ein; beim Erkalten scheidet sich das Rohleucin aus (F. EHRLICH, WENDEL, *Bio. Z.* **8**, 405; *C.* **1908** I, 1633;

vgl. SCHWANERT, *A.* **102**, 222; E. FISCHER, *B.* **34**, 447; **39**, 582). Als Ausgangsmaterial können an Stelle von Ovalbumin auch Casein (F. EHRLICH, WENDEL), Horn, Nackenband (vgl. E. F., *B.* **34**, 446) dienen.

Darst. von Rohleucin aus Strontian-Entzuckerungslaugen: F. EHRLICH, *B.* **37**, 1817. Man läßt 500 g Nutrose (Caseinnatrium) mit 25 g Soda und 5 Liter Wasser, welche das Chloroformwasser-Extrakt von etwa 1500 g Pankreas enthalten, unter Zusatz von 50 ccm 10%iger alkoh. Thymollösung etwa 8 Tage bei 35° stehen; hierbei scheidet sich reichlich Tyrosin ab. Man neutralisiert die davon abfiltrierte Flüssigkeit genau mit Salzsäure, engt ein und filtriert gegebenenfalls von weiteren auskrystallisierenden Mengen Tyrosin ab. Bei weiterem Einengen der Lösung scheidet sich dann das Rohleucin krystallinisch aus (RÖHMANN, *B.* **30**, 1979).

Die *Reinigung* des Rohleucins kann über den Leucinäthylester erfolgen. Man übergießt es mit absol. Alkohol, leitet Chlorwasserstoff ein, erwärmt 15 Minuten auf dem Wasserbade und dampft die Lösung unter stark vermindertem Druck bei höchstens 35° zum Sirup ein. Diesen löst man in wenig Wasser, überschichtet mit Äther und macht mit Natronlauge alkalisch. Die äther. Lösung wird getrocknet, der Äther wird abdestilliert und der Rückstand unter 11 mm Druck destilliert. Den so erhaltenen Leucinäthylester destilliert man nochmals, worauf man ihn durch Kochen mit Wasser verseift (E. FISCHER, *B.* **34**, 445, 447).

Das durch Verestern gereinigte Leucin kann mit Isoleucin und Valin gemischt sein (F. EHRLICH, WENDEL, *Bio. Z.* **8**, 399). Diese drei Säuren lassen sich unter Benutzung der verschiedenen Löslichkeit ihrer Kupfersalze in Methylalkohol trennen. Man behandelt das Rohleucin bezw. das durch Verestern gereinigte Leucin in heißer wäßr. Lösung zweimal mit Tierkohle, kocht die filtrierte Lösung mit einem Überschuß von Kupfercarbonat und filtriert das ausgeschiedene Kupfersalz mit dem unverbrauchten Kupfercarbonat ab. Das abfiltrierte Salz wird mit dem aus dem Filtrate nach dem Eindampfen und erschöpfenden Extrahieren mit Methylalkohol unlöslich zurückbleibendem Kupfersalz unter Erwärmen in verd. Salzsäure gelöst und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die Lösung dampft man zur Verjagung der Salzsäure ein. Man nimmt den Rückstand mit Wasser auf, kocht die Lösung mit Kupfercarbonat, dampft, ohne zu filtrieren, ein und laugt den Rückstand erschöpfend mit Methylalkohol aus. Die ungelöst bleibenden Kupfersalze werden nach dem Trocknen in siedendem Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die von dem Schwefelkupfer abfiltrierte Lösung dampft man ein. Das hierbei zurückbleibende Leucin unterwirft man noch zwei- bis dreimal dem gleichen Prozeß. Das reine Leucin krystallisiert man schließlich aus verd. Alkohol um (F. EHRLICH, WENDEL, *Bio. Z.* **8**, 406).

Physikalische Eigenschaften, sowie Salzbildungvermögen des l-Leucins.

l-Leucin krystallisiert aus verd. Alkohol in Blättchen, die von Wasser sehr schwer benetzt werden (GMELIN, *H.* **18**, 24; vgl. ENGEL, VILMAIN, *Bl.* [2] **24**, 279). Schmilzt im geschlossenen Capillarrohr bei raschem Erhitzen bei 293—295° (korr.) unter Zers. (E. FISCHER, *B.* **33**, 2373). — 1 Tl. löst sich bei 18° in 46 Tln. Wasser (SCHULZE, *H.* **9**, 254), bei 20° in 45 Tln. Wasser (F. EHRLICH, WENDEL, *Bio. Z.* **8**, 414). — l-Leucin ist in wäßr. Lösung linksdrehend (LEWKOWITSCH, *B.* **17**, 1439; vgl. MAUTHNER, *H.* 7, 222). $[\alpha]_D^{20}$: —10,42° (in Wasser; p = 2,21) (F. E., W., *Bio. Z.* **8**, 408). In salzsaurer Lösung ist es rechtsdrehend (M.), und zwar fanden E. FISCHER und WARBURG (*B.* **38**, 4002) für ein aus Formyl-l-leucin dargestelltes l-Leucin $[\alpha]_D^{20}$: +15,9° (in 20%iger Salzsäure; 0,6985 g in 15,1313 g Lösung) und F. EHRLICH und WENDEL (*Bio. Z.* **8**, 408) für ein durch Hydrolyse von Ovalbumin dargestelltes und über das Kupfersalz gereinigtes l-Leucin $[\alpha]_D^{20}$: +15,53° (in 20%iger Salzsäure; p = 3,66). — Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 856,1 Cal., bei konstantem Druck: 857,1 Cal. (BERTHELOT, ANDRÉ, *A. ch.* [6] **22**, 10), bei konstantem Volum: 854,8 Cal., bei konstantem Druck: 855,8 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **44**, 383), bei konstantem Volum: 858,5 Cal. (E. FISCHER, WREDE, *C.* **1904** I, 1548). — Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 333.

Eine alkal. Lösung von 1 Mol.-Gew. Leucin vermag ½ Mol.-Gew. Kupferoxyd in Lösung zu halten (HOFMEISTER, *A.* **189**, 37). Messungen über die amphotere Natur: WINKELBLECH, *Ph. Ch.* **36**, 559, 581, 585; VELEY, *Soc.* **93**, 663. Verhalten gegen Indicatoren: BERTHELOT, *C. r.* **132**, 1379; H. SCHIFF, *A.* **319**, 64.

Verhalten des l-Leucins.

l-Leucin wird durch 3-tägiges Erhitzen mit Barytwasser unter Druck auf 150—160° vollständig racemisiert (E. SCHULZE, BOSSHARD, *H.* **10**, 135; vgl. E. FISCHER, *B.* **39**, 593). Nicht racemisiert wird es dagegen beim Erhitzen mit Wasser unter Druck auf 170—180° (SCHULZE, BOSSHARD, *H.* **10**, 137; vgl. E. FISCHER, *B.* **34**, 447), sowie durch 24-stdg. Kochen mit 33%iger Schwefelsäure oder konz. Salzsäure (EHRLICH, WENDEL, *Bio. Z.* **8**, 411; *C.* **1908** I, 1633). — Gibt bei der trocknen Destillation Isoamylamin $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ (S. 180)

neben CO_2 und etwas NH_3 (LIMPRICHT, A. **101**, 296; SCHWANERT, A. **102**, 224; Chem. Werke Dr. BYK, D. R. P. 193166; C. **1908** I, 1002). Bei der Elektrolyse in wäßr. Lösung entstehen Isovaleraldehyd und NH_3 (NEUBERG, *Bio. Z.* **17**, 290). Leucin gibt bei der Destillation mit Braunstein in stark schwefelsaurer Lösung Isovaleriansäure, CO_2 und NH_3 (LIEBIG, A. **70**, 313). Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in wäßr. Lösung auf dem Wasserbade Isovaleriansäure, Oxalsäure, CO_2 und andere Produkte (NEUBAUER, A. **106**, 59). Liefert bei der Oxydation durch $KMnO_4$ in Gegenwart von Ammoniak und Ammoniumsulfat Harnstoff (HOFMEISTER, *A. Pth.* **37**, 426; C. **1896** II, 389). Bei der Oxydation mit H_2O_2 entstehen NH_3, CO_2, Isovaleraldehyd, Isovaleriansäure und bei weiterer Oxydation der letzteren Aceton (DAKIN, C. **1908** I, 1164; vgl. D., C. **1906** I, 822). Einw. von Chlor auf Leucin: SCHWANERT, A. **102**, 228, von Chlor und Alkali: GÖSSMANN, A. **91**, 136. — Beim Verschmelzen von Leucin mit Kaliumhydroxyd entstehen Isovaleriansäure, Wasserstoff und NH_3 (LIEBIG, A. **57**, 128). — Leucin gibt beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 140—150° Isocapronsäure (Bd. II, S. 327) und NH_3 (HÜFNER, Z. **1868**, 391). — l-Leucin und salpetrige Säure reagieren unter Bildung von linksdrehender Leucinsäure (Bd. III, S. 336) (STRECKER, A. **68**, 55; WAAGE, A. **118**, 296; SCHULZE, LIKIERNIK, H. **17**, 523). l-Leucin liefert bei der Einw. von Nitrosylbromid l-α-Brom-isocapronsäure (Bd. II, S. 330) (E. FISCHER, B. **40**, 502). — Gibt mit inaktivem α-Brom-isocapronsäure-chlorid und Natronlauge ein Gemisch von [d-α-Brom-isocapronyl]-[l-leucin] und [l-α-Brom-isocapronyl]-[l-leucin] (E. FISCHER, KÖLKER, A. **353**, 52). Gibt beim Kochen der wäßr. Lösung mit Harnstoff optisch aktive α-Ureido-isobutylessigsäure (S. 443) (LIPPICH, B. **41**, 2979); beim Kochen mit Harnstoff und Barytwasser entsteht ganz oder teilweise racemisierte α-Ureido-isobutylessigsäure (S. 444) (LIP., B. **39**, 2954; **41**, 2958, 2963). Beim Erhitzen von l-Leucin mit einem Überschuß von Harnstoff auf 130—135° entsteht eine α-Ureido-isobutylessigsäure, deren optisches Verhalten nicht untersucht ist (S. 444 unter a) (HUGOUNENQ, MOREL, C. r. **140**, 150).

Biochemisches Verhalten. l-Leucin wird durch lebende Hefe bei Gegenwart von Zucker zu Isoamylalkohol vergoren (F. EHRLICH, C. **1907** I, 417; B. **40**, 1044). Verhalten im Tierkörper: COHN, H. **28**, 211; SIMON, H. **35**, 319; STOLTE, *B. Ph. P.* **5**, 22; REISS, *B. Ph. P.* **8**, 336. — l-Leucin besitzt faden und ganz schwach bitteren Geschmack (E. FISCHER, WARBURG, B. **38**, 4005).

Erkennung von Leucin.

Leucin liefert beim Eindampfen mit Salpetersäure auf dem Platinblech einen farblosen Rückstand, der mit Natronlauge sich gelblich färbt und beim vorsichtigen Verdampfen mit dieser einen ölartigen, das Platinblech nicht benetzenden Tropfen bildet (SCHERER, J. **1857**, 541; v. LIPPMANN, B. **17**, 2837). Kocht man eine wäßr. Lösung von Leucin mit Kupferhydroxyd, so krystallisieren beim Erkalten der Lösung charakteristische hellblaue Schuppen des Leucinkupfers $Cu(C_6H_{12}O_2N)_2$ aus (v. L.). Fällbarkeit von Leucin durch Phosphorwolframsäure: LEVENE, BEATTY, H. **47**, 150; vgl. SCHULZE, WINTERSTEIN, H. **33**, 574. Nachweis von Leucin durch Überführung in α-Ureido-isobutylessigsäure beim Kochen mit Harnstoff und Barytwasser: LIPPICH, B. **39**, 2954; **41**, 2958, 2963.

Salze des l-Leucins.

$Cu(C_6H_{12}O_2N)_2$. Blaßblaue Tafeln. Löslich in 3045 Tln. kaltem und in 1460 Tln. siedendem Wasser (HOFMEISTER, A. **189**, 16). Die wäßr. Lösung ist hellblau gefärbt (HOF.). — $AgC_6H_{12}O_2N$. Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser (KUTSCHER, C. **1902** II, 190). — $Hg(C_6H_{12}O_2N)_2$. Körnige Massen und Lamellen (GÖSSMANN, A. **91**, 134). — $Pb(C_6H_{12}O_2N)_2 + H_2O$. Blättchen (STRECKER, A. **72**, 90).

$2C_6H_{13}O_2N + HCl$. Blättchen (SCHWANERT, A. **102**, 230). — $C_6H_{13}O_2N + HCl$ (LAURENT, GERHARDT, A. **68**, 365). — $C_6H_{13}O_2N + HNO_3$. Nadeln. In Wasser äußerst löslich (LAURENT, GERHARDT, A. **68**, 365). — $2C_6H_{13}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Gelber krystallinischer Niederschlag (v. LIPPMANN, B. **17**, 2837).

Funktionelle Derivate des l-Leucins.

[l-Leucin]-äthylester $C_8H_{17}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus l-Leucin und Alkohol durch HCl (RÖHMANN, B. **30**, 1980; E. FISCHER, B. **34**, 445). — Flüssig. Kp_{12}: 83,5°; Kp_{18}: 88°; Kp_{761}: 196°; $[\alpha]_D^{20}$: +13,1° (E. F., B. **34**, 445). — Gibt mit Nitrosylbromid in einer Ausbeute von etwa 20% den Äthylester der d-α-Brom-isocapronsäure (Bd. II, S. 330) (E. F., B. **40**, 492). Liefert mit Chlorkohlenoxyd in Toluollösung bei 130° die Verbindungen $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(N:CO)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ und $[(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot NH]_2CO$ (HUGOUNENQ, MOREL, C. r. **140**, 506). — $C_8H_{17}O_2N + HCl$. Prismen (aus Essigester-Ligroin). F: 134°; $[\alpha]_D$: +18,4° in 5%iger alkoh. Lösung (R.). Wird durch Erhitzen auf 200° in das salzsaure Salz des dl-Leucin-äthylesters umgewandelt (R.). — Pikrat s. Syst. No. 523.

Anhydrid des l-Leucins $C_{12}H_{24}O_3N_2 = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO]_2O$. *B.* Entsteht, neben Benzoylaminoisocapronsäureanhydrid $[(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO]_2O$, beim Erhitzen von Leucin mit Benzoylchlorid auf 100° (DESTREM, *C. r.* **86**, 484; *Bl.* [2] **30**, 561). — Amorph. Unlöslich in Alkohol. Wird von Wasser nur schwer in Leucin übergeführt.

[l-Leucyl]-glycin $C_8H_{16}O_3N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus [d-α-Brom-isocapronyl]-glycin (S. 356) und wäßr. Ammoniak bei 25° (E. FISCHER, *B.* **39**, 2911). — Schwach bitter schmeckende Nadeln (aus Wasser + Alkohol). Sintert gegen 235° unter schwacher Gelbfärbung. Schmilzt gegen 248° (korr.) und geht dabei teilweise in das Anhydrid $C_8H_{14}O_2N_2$ über. Ist in Wasser leichter löslich als das dl-Leucyl-glycin (S. 448). $[\alpha]_D^{20}$: +81,5° (in Wasser; 0,3208 g in 3,6012 g Lösung). — Geht beim Erhitzen mit der 10-fachen Menge Chinolin in dl-Leucylglycinanhydrid (Syst. No. 3587) über.

[l-Leucyl]-diglycylglycin $C_{12}H_{22}O_5N_4 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot [NH\cdot CH_2\cdot CO]_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus [d-α-Brom-isocapronyl]-diglycylglycin (S. 375) in wäßr. Ammoniak bei 25° (E. F., *B.* **39**, 2909). — Schwach bitter schmeckende Nadeln oder Prismen (aus Wasser + Alkohol). Färbt sich gegen 220° gelb, schmilzt bei 230°—232° (korr.) unter teilweiser Zers. Leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in absol. Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: +45,85° (in Wasser; 0,3586 g in 3,7578 g Lösung). — Zeigt Biuretreaktion.

[l-Leucyl]-hexaglycylglycin $C_{20}H_{34}O_9N_8 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot [NH\cdot CH_2\cdot CO]_6\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus [d-α-Brom-isocapronyl]-hexaglycylglycin (S. 379) mit verflüssigtem Ammoniak im geschlossenen Rohr bei Zimmertemperatur (E. F., *B.* **40**, 1759). — Farbloses Pulver. Färbt sich bei raschem Erhitzen gegen 200° gelb, gegen 250° braun und zersetzt sich gegen 300°. Löslich in 14—15 Tln. heißem Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: +6,34° (0,2181 g in der äquimolekularen Menge n-Natronlauge und Wasser zu 3,4586 g gelöst). Löst sich in verd. Alkalien und in warmem Ammoniak. — Zeigt die Biuretreaktion.

[l-Leucyl]-oktaglycylglycin $C_{24}H_{40}O_{11}N_{10} = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot [NH\cdot CH_2\cdot CO]_8\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus [d-α-Brom-isocapronyl]-oktaglycylglycin (S. 379) mit verflüssigtem Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 25° (E. F., *B.* **40**, 1761). — Farbloses Pulver. Färbt sich gegen 260° braun, gegen 300° schwarz. Sehr wenig löslich in Wasser. Ziemlich leicht löslich in sehr verd. Natronlauge, Soda und Ammoniak beim Erwärmen, sehr wenig in kalter verd. Salzsäure, leicht in konz. Salzsäure. — Gibt die Biuretreaktion.

[l-Leucyl]-glycyl-d-alanin $C_{11}H_{21}O_4N_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus [d-α-Brom-isocapronyl]-glycyl-d-alanin (S. 384) mit 25%igem wäßr. Ammoniak bei Zimmertemperatur (E. FISCHER, STEINGRÖVER, *A.* **365**, 173). — Krystalle (aus Wasser + Alkohol). Sintert gegen 238°; F: ca. 249° (korr.) (Zers.); leicht löslich in Wasser, sehr wenig oder unlöslich in indifferenten organischen Lösungsmitteln; $[\alpha]_D^{20}$: +20,3° (in Wasser; 0,2723 g in 2,7645 g Lösung) (E. F., ST.). Die wäßr. Lösung reagiert gegen Lackmus schwach sauer und gibt mit Kalilauge und wenig Kupfersulfat eine violettblaue Färbung (E. F., ST.). — Abbau durch Pankreassaft und Darmsaft: ABDERHALDEN, KÖLKER, *H.* **54**, 373, durch Hefepreßsaft: A., K., *H.* **55**, 425.

[l-Leucyl]-d-alanin $C_9H_{18}O_3N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Neben anderen Produkten aus [d-α-Brom-isocapronyl]-d-alanin (S. 384) mit 25%igem wäßr. Ammoniak bei Zimmertemperatur (E. FISCHER, *B.* **39**, 2916). Bei der partiellen Hydrolyse von Elastin (Syst. No. 4837) (ABDERHALDEN, *H.* **58**, 375). — Bitter schmeckende, rechtwinklige Platten (aus Alkohol). F: ca. 257° (korr.); sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in absol. Alkohol, leichter in Methylalkohol (E. F.). Dreht in n-Natronlauge oder n-Salzsäure schwach nach links; für die 10%ige wäßr. Lösung beträgt die spezifische Drehung ungefähr +10°; $[\alpha]_D^{20}$: +22,9° (in Methylalkohol; 0,2928 g in 6,0886 g Lösung) (E. F.).

[l-Leucyl]-d-valin $C_{11}H_{22}O_3N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus [d-α-Brom-isocapronyl]-d-valin (S. 429) mit 25%igem wäßr. Ammoniak bei 25° (E. FISCHER, SCHEIBLER, *A.* **363**, 153). — Wasserhaltige Krystalle (aus verd. Alkohol), die bitter und gleichzeitig etwas süß schmecken. Verliert das Krystallwasser teilweise beim Stehen an der Luft, wird bei 10-stdg. Trocknen bei 95° unter 15—20 mm Druck über Phosphorpentoxyd wasserfrei. Verliert beim raschen Erhitzen erst das Krystallwasser, beginnt gegen 277° (korr.) zu sintern und schmilzt gegen 282° (korr.) unter Zers. Ziemlich löslich in Wasser; löslich in 300 Tln. heißem absol. Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: +18,0° (in Wasser; 0,1511 g lufttrockene Substanz in 1,4535 g Lösung).

Dimethyl-[l-leucin]-hydroxymethylat $C_9H_{21}O_3N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH[N(CH_3)_3\cdot OH]\cdot CO_2H$. *B.* Das Salz $KC_9H_{19}O_2N\cdot I = IN(CH_3)_3\cdot C_5H_{10}\cdot CO_2K$ entsteht beim Behandeln

von Leucin mit 3 Mol.-Gew. Methyljodid und 3 Mol.-Gew. Kalilauge (KÖRNER, MENOZZI, *G.* **13**, 353). Man verdunstet die Lösung zur Trockne und nimmt den Rückstand in absol. Alkohol auf. — Behandelt man eine wäßr. Lösung des Salzes $KC_9H_{19}O_2N\cdot I$ mit Silberoxyd, so erhält man nach Entfernung des Silberjodids eine stark alkalisch reagierende Lösung. Destilliert man aus dieser das Wasser ab und erhitzt den Rückstand auf 120—130°, so entstehen unter Entwicklung von Trimethylamin eine Säure $C_6H_{10}O_2$ und in geringer Menge Leucinsäure (Bd. III, S. 336). — Salze. $C_9H_{20}O_2N\cdot I$. *B.* Das Salz $KC_9H_{19}O_2N\cdot I$ wird mit einer Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure in ein Perjodid übergeführt und dieses durch H_2S zerlegt. Kleine Prismen. Schmilzt bei 191° unter Entwicklung von Trimethylamin. Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in kaltem Alkohol. — $KC_9H_{19}O_2N\cdot I$. Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, mäßig in kaltem Alkohol. Entwickelt oberhalb 250° Trimethylamin. — $C_9H_{20}O_2N\cdot Cl + AuCl_3$ (über H_2SO_4 getrocknet). Gelbe Krystalle. F: 163°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — $2C_9H_{20}O_2N\cdot Cl + PtCl_4 + H_2O$. Orangegelbe Krystalle. Wird bei 100° wasserfrei. Leicht löslich in heißem Wasser, wenig in kaltem.

Formyl-l-leucin $C_7H_{13}O_3N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CHO)\cdot CO_2H$. *B.* Man gibt zu einer Lösung von Formyl-dl-leucin (S. 451) in absol. Alkohol Brucin, filtriert das zunächst auskrystallisierende Brucinsalz des Formyl-d-leucins ab, dampft die alkoh. Mutterlauge im Vakuum ein, löst den Rückstand in Wasser und zerlegt mit Natronlauge (E. FISCHER, WARBURG, *B.* **38**, 4000; E. F., *B.* **39**, 2928). Säulen oder Nadeln. Rhombisch sphenoidisch (v. WOLFF, *B.* **39**, 2828). Besitzt die gleichen Eigenschaften wie das Formyl-d-leucin (S. 446). $[\alpha]_D^{20}$: —18,4° (in absol. Alkohol; 1,3313 g in 11,8375 g Lösung) (E. F., W.). — Gibt beim Kochen mit $10^0/_0$iger Salzsäure l-Leucin (E. F., W.).

Chloracetyl-l-leucin $C_8H_{14}O_3NCl = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH_2Cl)\cdot CO_2H$. *B.* Aus l-Leucin und Chloracetylchlorid in Natronlauge unter Kühlung (E. FISCHER, STEINGRÖVER, *A.* **365**, 167). — Prismen (aus Wasser); Tafeln (aus Alkohol). F: 136° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, heißem Essigester und Aceton, schwer in Benzol, sehr wenig in Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: —14,4° (in absol. Alkohol; 0,2693 g in 3,0474 g Lösung). — Gibt mit $25^0/_0$igem wäßr. Ammoniak bei 25° Glycyl-l-leucin.

[d-α-Brom-propionyl]-l-leucin $C_9H_{16}O_3NBr = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Aus l-Leucin und d-α-Brom-propionylchlorid in n-Natronlauge (E. FISCHER, *B.* **40**, 1765). — Spieße (aus Wasser). F: 50—51° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, heißem Benzol und Essigester, fast unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: —5,87° (in n-Natronlauge; 0,3237 g in 4,2002 g Lösung). Die Lösungen in Alkohol oder Essigester sind rechtsdrehend, und zwar ist $[\alpha]_D^{20}$: +2,0°.

[d-α-Brom-isocapronyl]-l-leucin $C_{12}H_{22}O_3NBr = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus l-Leucin und d-Brom-isocapronylchlorid in n-Natronlauge (E. FISCHER, *B.* **39**, 2918). — Doppelpyramiden (aus Äther). F: 149° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Äther, schwer in Wasser und Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: +16,0° (in Essigester; 0,6576 g in 6,5869 g Lösung).

[l-α-Brom-isocapronyl]-l-leucin $C_{12}H_{22}O_3NBr = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus l-Leucin und l-α-Brom-isocapronylchlorid in 2n-Natronlauge (E. FISCHER, KÖLKER, *A.* **354**, 42). → Säulen (aus Wasser). F: 128° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in heißem Benzol, sehr wenig in Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: —34,97° (in Essigester; 1,2007 g in 11,6136 g Lösung), —52,40° (in n/2-Natronlauge, 0,4496 g in 4,5143 g Lösung).

[l-Leucin]-N-carbonsäure $C_7H_{13}O_4N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO_2H)\cdot CO_2H$. *B.* Das Calciumsalz entsteht, wenn man eine wäßr. Lösung von l-Leucin mehrmals abwechselnd mit Kohlendioxyd sättigt und mit Kalkmilch behandelt (SIEGFRIED, *H.* **44**, 91). — $CaC_7H_{11}O_4N$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Erwärmen der wäßr. Lösung unter Bildung von Calciumcarbonat.

In starker Salzsäure linksdrehende α-Ureido-isobutylessigsäure, Carbaminyl-l-leucin, [l-Leucin]-N-carbonsäure-amid $C_7H_{14}O_3N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus l-Leucin und Harnstoff in siedender wäßr. Lösung (LIPPICH, *B.* **41**, 2979). — Krystalle (aus $50^0/_0$igem Alkohol). Schmilzt bei 188—189° (im geschlossenen Capillarrohr). Löslich in ca. 1700 Tln. Wasser. Zeigt in ca. $40^0/_0$iger Salzsäure mit der Zeit zunehmende Linksdrehung. War vielleicht teilweise racemisiert.

Die nachstehend aufgeführten Präparate von α-Ureido-isobutylessigsäure sind aus l-Leucin hergestellt worden; da indessen ihr optisches Verhalten nicht bekannt ist, so besteht die Möglichkeit, daß sie ganz oder teilweise zu dl-α-Ureido-isobutylessigsäure (S. 452) racemisiert gewesen sind.

Präparat, aus l-Leucin und Kaliumcyanat in siedender wäßr. Lösung gewonnen. Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 189°. Schmilzt im geschlossenen Capillarrohr bei 189° (LIPPICH, *B.* **41**, 2982).

Präparat, aus l-Leucin und kohlensaurem Guanidin in siedendem Wasser gewonnen. Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 188° (LIPPICH, *B.* **41**, 2982).

Präparat, aus l-Leucin und Harnstoff durch Verschmelzen bei 130—135° gewonnen. Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 200—210° unter Zers. Sehr wenig löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, löslich in Alkohol und Eisessig (HUGOUNENQ, MOREL, *C. r.* **140**, 150).

Präparat, aus Carbonyl-[l-leucin]-äthylester (s. u.) durch Behandlung mit Ammoniak und nachfolgende Verseifung mit Natronlauge gewonnen. F: 200° (HUGOUNENQ, MOREL, *C. r.* **140**, 859).

Präparat, aus l-Leucin und Harnstoff in siedendem Barytwasser gewonnen. Nadeln. Schmilzt beim raschen Erhitzen im geschlossenen Capillarrohr bei 189—190°. Löst sich bei 20° in ca. 1700 Tln. Wasser und in ca. 250 Tln. Alkohol; unlöslich in Äther (LIPPICH, *B.* **41**, 2963; vgl. L., *B.* **39**, 2954). — $Cu(C_7H_{13}O_3N_2)_2 + 3H_2O$. Grüne rechteckige Tafeln (aus 50%igem Alkohol). — $AgC_7H_{13}O_3N_2$. Nadeln. — $Ba(C_7H_{13}O_3N_2)_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus 60%igem Alkohol).

Präparat, aus l-Leucin und Carbamidsäureisoamylester in siedendem Barytwasser gewonnen. Krystalle (aus 50%igem Alkohol). Schmilzt im geschlossenen Capillarrohr bei 189° (L., *B.* **41**, 2978).

Optisch aktiver (?) N-Carboxymethyl-N'-[α-carboxy-isoamyl]-harnstoff, Carbonyl-glycin-l-leucin $C_9H_{16}O_5N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Carbonyl-glycin-äthylester $OC:N\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ und l-Leucin in verd. Natronlauge (MOREL, *C. r.* **143**, 120). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 183° (Zers.). Löslich in Alkalien, unlöslich in Säuren.

Optisch aktiver (?) N.N'-Bis-[α-carboxy-isoamyl]-harnstoff, Carbonyl-di-[l-leucin] $C_{13}H_{24}O_5N_2 = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH]_2CO$. *B.* Man setzt Carbonyl-[l-leucin]-äthylester mit dem Natriumsalz des l-Leucins in Wasser bei 0° um und verseift den zunächst entstehenden Ester durch Aufkochen (HUGOUNENQ, MOREL, *C. r.* **140**, 860). — Krystallisiert sehr schwer. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, löslich in Äther und Benzol.

In salzsaurer Lösung rechtsdrehende α-Guanidino-isobutylessigsäure, Guanyl-l-leucin $C_7H_{15}O_2N_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH[NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2]\cdot CO_2H$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von l-α-Brom-isocapronsäure mit einer konz. Guanidinlösung bei 20° (RAMSAY, *B.* **42**, 1138). — Ähnelt in seinen Eigenschaften der entsprechenden inaktiven Verbindung (S. 452). Ist in salzsaurer Lösung rechtsdrehend. Ist nicht in optisch reinem Zustande erhalten worden. — Gibt mit Barytwasser bei 100° l-Leucin.

α-Guanidino-isobutylessigsäure, Guanyl-leucin von unbekanntem optischem Verhalten $C_7H_{15}O_2N_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH[NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2]\cdot CO_2H$. *B.* Bei mehrmonatigem Stehen von 1 Tl. l-Leucin mit 6 Tln. Cyanamid und einigen Tropfen Ammoniak (DUVILLIER, *C. r.* **104**, 1290). — Blätter. 1 Tl. löst sich bei 16° in 89 Tln. Wasser. Schwer löslich in Alkohol. War vielleicht teilweise oder ganz racemisiert.

Optisch aktiver (?) N.N'-Bis-[α-carbäthoxy-isoamyl]-harnstoff, Carbonyl-bis-[l-leucin-äthylester] $C_{17}H_{32}O_5N_2 = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot NH]_2CO$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen [l-Leucin]-äthylester und Chlorkohlenoxyd in Toluollösung bei 130° (HUGOUNENQ, MOREL, *C. r.* **140**, 506). — Kp_{18}: 180—190°.

Carbonyl-[l-leucin]-äthylester $C_9H_{15}O_3N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(N:CO)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen [l-Leucin]-äthylester und Chlorkohlenoxyd in Toluollösung bei 130° (HUGOUNENQ, MOREL, *C. r.* **140**, 505). — Fade riechende Flüssigkeit, deren Dämpfe reizend wirken. Kp_{18}: 120—130°. Unlöslich in Wasser, löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig. Färbt sich beim Stehen allmählich rotbraun.

Glycyl-l-leucin $C_8H_{16}O_3N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Aus Chloracetyl-[l-leucin] (S. 443) mit 25%igem wäßr. Ammoniak bei Zimmertemperatur (E. FISCHER, STEINGRÖVER, *A.* **365**, 169). — Plättchen (aus Wasser + Alkohol). Färbt sich von 234° an gelb (E. F., ST.). Zersetzt sich gegen 242° (korr.) unter Aufschäumen (E. F., ST.). $[\alpha]_D^{20}$: —35,1° (in Wasser; 0,3538 g in 8,4156 g Lösung) (E. F., ST.). — Abbau durch Hefepreßsaft und durch Darmsaft: ABDERHALDEN, BRAHM, *H.* **57**, 344.

[d-α-Brom-isocapronyl]-glycyl-l-leucin $C_{14}H_{25}O_4N_2Br = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Glycyl-l-leucin (s. o.) und d-α-Brom-isocapronylchlorid in n-Natronlauge (E. F., ST., *A.* **365**, 175). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 100—101° (korr.). Leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton

und Essigester, heißem Benzol, sehr wenig in Wasser, Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: $+29,1^0$ (in Alkohol; 0,3326 g in 3,3625 g Lösung). — Gibt mit $25^0/_0$igem wäßr. Ammoniak [l-Leucyl]-glycyl-leucin.

[d-α-Brom-isocapronyl]-triglycyl-l-leucin $C_{18}H_{31}O_6N_4Br$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot [CO \cdot CH_2 \cdot NH]_3 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus [d-α-Brom-isocapronyl]-diglycylglycylchlorid und l-Leucin in Natronlauge (E. F., St., *A.* **365**, 177). — Nadeln (aus Wasser oder Essigester). Sintert gegen 179° (korr.), schmilzt bei 182° (korr.). Ziemlich schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Die wäßr. Lösung reagiert sauer und schmeckt bitter. $[\alpha]_D^{20}$: $+23,5^0$ (0,1993 g in 2 ccm Wasser und 0,5 ccm n-Natronlauge). Die spezifische Drehung nimmt, wahrscheinlich infolge der Einw. des Alkalis, beim Stehen ab. — Gibt mit $25^0/_0$igem wäßr. Ammoniak [l-Leucyl]-triglycyl-l-leucin.

[l-Leucyl]-triglycyl-l-leucin $C_{18}H_{33}O_6N_5$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot [CO \cdot CH_2 \cdot NH]_3 \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus [d-α-Brom-isocapronyl]-triglycyl-l-leucin (s. o.) und $25^0/_0$igem wäßr. Ammoniak bei 25° (E. F., St., *A.* **365**, 179). — Amorph. Färbt sich gegen 213° gelb, sintert bei weiterem Erhitzen und zersetzt sich gegen 229° (korr.) unter Gasentwicklung. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: $+21,3^0$ (in Wasser; 0,3772 g in 15,0697 g Lösung). Die wäßr. Lösung reagiert auf Lackmus schwach sauer und schmeckt bitter. — Gibt mit Natronlauge und Kupfersulfat eine Rotfärbung.

[l-Leucyl]-glycyl-l-leucin $C_{14}H_{27}O_4N_3$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus [d-α-Brom-isocapronyl]-glycyl-l-leucin mit $25^0/_0$igem wäßr. Ammoniak (E. F., St., *A.* **365**, 176). — Krystallpulver. Zeigt im Schmelzpunkt und in der Löslichkeit große Ähnlichkeit mit der entsprechenden inaktiven Verbindung (S. 453). Ist in ammoniakalischer Lösung linksdrehend.

[d-α-Brom-isocapronyl]-triglycyl-[l-leucyl]-oktaglycylglycin $C_{36}H_{58}O_{15}N_{13}Br$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_3 \cdot NH \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_8 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus [l-Leucyl]-oktaglycylglycin (S. 442) und [d-α-Brom-isocapronyl]-diglycylglycylchlorid in Natronlauge (E. Fischer, *B.* **40**, 1762). — Körnig. Färbt sich bei raschem Erhitzen gegen 255° braun und zersetzt sich gegen 305°. Sehr wenig löslich in Wasser.

[l-Leucyl]-triglycyl-[l-leucyl]-oktaglycylglycin $C_{36}H_{60}O_{15}N_{14}$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_3 \cdot NH \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_8 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus [d-α-Brom-isocapronyl]-triglycyl-[l-leucyl]-oktaglycylglycin (s. o.) mit verflüssigtem Ammoniak im geschlossenen Rohr bei Zimmertemperatur (E. Fischer, *B.* **40**, 1762). — Farbloses Pulver. Wird gegen 235° braun. Zersetzt sich bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen. Löslich in heißem Wasser. Löslich in warmen sehr verd. Alkalien, ziemlich leicht löslich in warmen sehr verdünnten Mineralsäuren. — Gibt die Biuretreaktion.

[d-α-Brom-isocapronyl]-triglycyl-[l-leucyl]-triglycyl-[l-leucyl]-oktaglycylglycin $C_{48}H_{78}O_{19}N_{17}Br$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_3 \cdot NH \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_3 \cdot NH \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_8 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus [l-Leucyl]-triglycyl-[l-leucyl]-oktaglycylglycin (s. o.) und [d-α-Brom-isocapronyl]-diglycylglycylchlorid in n-Natronlauge bei 0° (E. Fischer, *B.* **40**, 1763). — Körniger Niederschlag. Bräunt sich gegen 240°, zersetzt sich gegen 310° (korr). Sehr wenig löslich in Wasser.

[l-Leucyl]-triglycyl-[l-leucyl]-triglycyl-[l-leucyl]-oktaglycylglycin $C_{48}H_{80}O_{19}N_{18}$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_3 \cdot NH \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_3 \cdot NH \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_8 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus [d-α-Brom-isocapronyl]-triglycyl-[l-leucyl]-triglycyl-[l-leucyl]-oktaglycylglycin (s. o.) mit verflüssigtem Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 25° (E. Fischer, *B.* **40**, 1764). — Farbloses Pulver. Löslich in heißem Wasser. Sehr leicht löslich in konz. Säuren. — Gibt die Biuretreaktion.

[d-Alanyl]-l-leucin $C_9H_{18}O_3N_2$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$. Aus [d-α-Brom-propionyl]-l-leucin mit $25^0/_0$igem wäßr. Ammoniak bei 24° (E. Fischer, *B.* **40**, 1766). Bei der partiellen Hydrolyse von Elastin (Syst. No. 4837) durch $70^0/_0$ige Schwefelsäure bei 37° (E. F., Abderhalden, *B.* **40**, 3553; *C.* **1907** II, 545). — Vierseitige, schwach bitter schmeckende Blättchen (aus absol. Alkohol). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 255—256° (korr.) unter Braunfärbung. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol, fast unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform und Aceton. $[\alpha]_D^{20}$: $-17,21^0$ (in Wasser; 0,3311 g in 3,7750 g Lösung). — Wird durch Pankreassaft hydrolysiert (E. F., A., *H.* **51**, 266).

[l-Leucyl]-l-leucin $C_{12}H_{24}O_3N_2$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus [d-α-Brom-isocapronyl]-l-leucin (S. 443) mit $25^0/_0$igem wäßr. Ammoniak bei 25° (E. Fischer, *B.* **39**, 2918). — Wasserhaltige Blättchen (aus Wasser oder heißem Alkohol). Schmilzt bei 270° (korr.) und geht dabei wahrscheinlich in das Anhydrid (Syst. No. 3587) über (E. F.). Dreht in wäßr. Lösung nach rechts, und zwar ist die spezifische Drehung ungefähr $+7^0$; sehr viel geringer ist die Drehung in salzsaurer Lösung; $[\alpha]_D^{20}$: $-13,36^0$ (in In-Natronlauge; 0,3274 g aus Alkohol krystallisierte, im Vakuum über Phosphorpentoxyd

getrocknete, noch wasserhaltige Substanz in 3,7144 g Lösung) (E. F.). — Wird durch Pankreassaft hydrolysiert (E. F., ABDERHALDEN, *H.* **51**, 267).

[Carbäthoxy-l-leucyl]-l-leucin $C_{15}H_{28}O_5N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus [l-Leucyl]-l-leucin und Chlorkohlensäureäthylester in n-Natronlauge (E. FISCHER, *B.* **39**, 2920). — Plättchen (aus Essigester + Petroläther oder aus Äther). F: 149—150° (korr.). Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Aceton und Essigester.

b) ***In wäßriger Lösung rechtsdrehende α-Amino-isobutylessigsäure, d-Leucin*** $C_6H_{13}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus l-α-Brom-isocapronsäure (Bd. II, S. 330) mit 25%igem wäßr. Ammoniak (E. FISCHER, CARL, *B.* **39**, 3998). Man zerlegt das Formyl-dl-leucin (S. 451) in absol.-alkoh. Lösung mit Brucin in die opt.-akt. Komponenten, filtriert das sich zunächst ausscheidende Brucinsalz des Formyl-d-leucins ab, zerlegt es durch Natronlauge und verseift das erhaltene Formyl-d-leucin durch Kochen mit 10%iger Salzsäure oder durch Schütteln mit ca. 30%iger Bromwasserstoffsäure bei 37° (E. F., WARBURG, *B.* **38**, 4003). Man zerlegt das Benzoyl-dl-leucin (Syst. No. 920) mit Cinchonin in wäßr. Lösung in die optisch-aktiven Komponenten, zersetzt das sich zunächst ausscheidende Cinchoninsalz des Benzoyl-d-leucins durch Natronlauge und verseift das erhaltene Benzoyl-d-leucin durch Kochen mit 10%iger Salzsäure (E. F., *B.* **33**, 2375, 2376). d-Leucin läßt sich ferner gewinnen aus dl-Leucin durch Penicillium glaucum (SCHULZE, BOSSHARD, *H.* **10**, 138; SCH., LIKIERNIK, *H.* **17**, 518). Bei der Spaltung von dl-Leucin durch Hefe unter Zusatz von Rohrzucker (F. EHRLICH, *Bio. Z.* **1**, 25; *C.* **1906** II, 501, 1118). Beim Durchgang von dl-Leucin durch den Organismus des Kaninchens (WOHLGEMUTH, *B.* **38**, 2065).

Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt in geschlossenen Capillarröhrchen bei 293° (F. E., *Bio. Z.* **1**, 26). 1 Tl. löst sich bei 13° in 41 Tln. Wasser (SCH., L., *H.* **17**, 520), bei 20° in 48 Tln. Wasser (F. E.). d-Leucin ist in wäßr. Lösung rechtsdrehend (F. E.). $[\alpha]_D^{20}$: +10,34° (in Wasser; p = 2,08) (F. E.). In salzsaurer Lösung ist es linksdrehend (SCH., B.), und zwar fanden E. FISCHER und WARBURG (*B.* **38**, 4003) an einem aus Formyl-d-leucin gewonnenen d-Leucin $[\alpha]_D^{20}$: —15,6° (in 20%iger Salzsäure; 0,6588 g in 14,8296 g Lösung) und F. EHRLICH (*Bio. Z.* **1**, 26; *C.* **1906** II, 501) an einem aus dl-Leucin durch Spaltung mit Hefe gewonnenen d-Leucin $[\alpha]_D^{20}$: —15,40° (in 20%iger Salzsäure; p = 3,66). — d-Leucin wird durch 24-stdg. Kochen mit konz. Salzsäure nicht racemisiert (EHRLICH, WENDEL, *C.* **1908** I, 1633). Gibt mit Nitrosylbromid die d-α-Brom-isocapronsäure (Bd. II, S. 330) (E. F., *B.* **39**, 2929). — d-Leucin besitzt süßen Geschmack (E. F., WARBURG, *B.* **38**, 4005).

[d-Leucyl]-l-leucin $C_{12}H_{24}O_3N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus [l-α-Brom-isocapronyl]-l-leucin (S. 443) und 25%igem wäßr. Ammoniak bei 25° (E. FISCHER, KÖLKER, *A.* **354**, 43). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 285° (korr.) und geht dabei teilweise in Leucinanhydrid (Syst. No. 3587) über. $[\alpha]_D^{20}$: —67,97° (in n-Salzsäure; 0,6583 g in 6,9976 g Lösung). Verlauf der Verseifung durch 10%-ige Salzsäure: E. F., K., *A.* **354**, 53.

Formyl-d-leucin $C_7H_{13}O_3N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CHO) \cdot CO_2H$. *B.* Das Brucinsalz wird erhalten, wenn man zu einer absol.-alkoh. Lösung von Formyl-dl-leucin Brucin hinzufügt; man zerlegt es mit Natronlauge (E. FISCHER, WARBURG, *B.* **38**, 4000; E. F., *B.* **39**, 2928). — Säulen. Rhombisch sphenoidisch (v. WOLFF, *B.* **39**, 2928). Erweicht bei 137°; F: 141—144° (korr.); $[\alpha]_D^{20}$: +19,2° (in Alkohol; 1,3347 g in 11,8965 g Lösung); wird beim Kochen mit Salzsäure unter Bildung von d-Leucin verseift (E. F., W.).

[d-α-Brom-isocapronyl]-d-leucin $C_{12}H_{22}O_3NBr = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Darst. und Eigenschaften wie beim [l-α-Brom-isocapronyl]-l-leucin (S. 443). $[\alpha]_D^{20}$: +34,70° (in Essigester; 0,8298 g in 7,5106 g Lösung), +52,46° (in n/2-Natronlauge; 0,7010 g in 7,071 g Lösung) (E. FISCHER, KÖLKER, *A.* **354**, 45).

[l-α-Brom-isocapronyl]-d-leucin $C_{12}H_{22}O_3NBr = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Oktaederähnliche Krystalle (aus Wasser oder Äther). $[\alpha]_D^{20}$: —15,82° (in Essigester; 1,5588 g in 14,6956 g Lösung) (E. FISCHER, KÖLKER, *A.* **354**, 47).

In salzsaurer Lösung linksdrehende α-Guanidino-isobutylessigsäure, Guanyl-d-leucin $C_7H_{15}O_2N_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH[NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2] \cdot CO_2H$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von d-α-Brom-isocapronsäure mit einer konz. Guanidinlösung bei 20° (RAMSAY, *B.* **42**, 1139).

[l-Leucyl]-d-leucin $C_{12}H_{24}O_3N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Darst. und Eigenschaften wie beim [d-Leucyl]-l-leucin (s. o.). Löslich in ca. 95 Tln.

Wasser von 25°, in ca. 40 Tln. heißem Wasser; leicht löslich in heißem Methylalkohol, löslich in Alkohol (E. F., K., *A.* **354**, 46). $[\alpha]_D^{20}$: 68,95° (in n-Salzsäure; 0,6723 g in 6,9445 g Lösung).

[d-Leucyl]-d-leucin $C_{12}H_{24}O_3N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus [l-α-Brom-isocapronyl]-d-leucin (S. 446) mit 25%igem wäßr. Ammoniak bei 25° (E. F., K., *A.* **354**, 48). — Löslich in ca. 54 Tln. Wasser von 25°. $[\alpha]_D^{20}$: +13,16° (in n-Natronlauge; 0,3093 g in 3,5868 g Lösung).

c) ***Inaktive α-Amino-isobutylessigsäure, dl-Leucin*** $C_6H_{13}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. SCHULZE, LIKIERNIK, *B.* **24**, 670; *H.* **17**, 516. — *B.* Durch Umsetzung von Isovaleraldehyd-Ammoniak mit Blausäure und Verseifung des Reaktionsproduktes durch Salzsäure (LIMPRICHT, *A.* **94**, 243; HÜFNER, *J. pr.* [2] **1**, 10; SCHULZE, LIKIERNIK, *H.* **17**, 516). Bei 12-stdg. Erhitzen von Isobutylhydantoin (Syst. No. 3587) mit Barytwasser auf 100° (PINNER, SPILKER, *B.* **22**, 696). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von α-[Benzoylimino]-isobutylessigsäure (erhältlich aus Isobutyraldehyd und Hippursäure) (Syst. No. 921) mit konz. wäßr. Ammoniak auf 150—170° (ERLENMEYER, KUNLIN, *A.* **316**, 154). Durch Reduktion des α-Oximino-isocapronsäure-äthylesters (Bd. III, S. 690) in Äther mit Aluminiumamalgam (BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [3] **31**, 1181). Beim Erhitzen von l-Leucin mit Barytwasser im geschlossenen Gefäß auf 150—160° (SCHU., BOSSHARD, *B.* **18**, 389; *H.* **10**, 135). Beim Erhitzen von l-Leucin mit Bleioxyd und Wasser unter Druck auf 165° (E. FISCHER, *B.* **33**, 2372). Beim Erhitzen von Conglutin (Syst. No. 4812) mit Barytwasser auf 150—160° (SCHU., *B.* **17**, 1610; *H.* **9**, 111).

Darst. Man sättigt eine Lösung von 50 g Isovaleraldehyd in 100 ccm absol. Äther mit trocknem Ammoniak, trennt das bei der Reaktion sich bildende Wasser im Scheidetrichter ab, dampft die äther. Lösung nach dem Durchschütteln mit Kaliumcarbonat und nach dem Filtrieren im Vakuum bei höchstens 20° ein, suspendiert den Rückstand von Isovaleraldehyd-Ammoniak in Wasser und trägt allmählich 36 ccm 50%ige Blausäure ein. Nach 12-stdg. Stehen fügt man 400 ccm Salzsäure (D: 1,19) und 200 ccm Wasser hinzu, bringt den sich ausscheidenden Niederschlag durch Kochen in Lösung, setzt noch 200 ccm Wasser hinzu, kocht weitere 2 Stdn. und verdampft dann zur Entfernung der Salzsäure auf dem Wasserbade. Man erwärmt nun den Rückstand mit etwa 60 ccm Wasser, übersättigt schwach mit Ammoniak, filtriert nach dem Erkalten das Leucin ab und wäscht es mit kaltem Wasser salmiakfrei. Zur weiteren Reinigung löst man das Leucin in heißem Wasser, kocht mit Tierkohle und läßt durch Abkühlen auskrystallisieren. Weitere Mengen gewinnt man aus den Mutterlaugen durch Eindampfen oder durch Fällen mit Alkohol (E. FISCHER, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, 9. Aufl. [Braunschweig 1920], S. 91). — Man gibt zu einer Lösung von 100 g Isovaleraldehyd in 1 Liter Äther 80 g gepulvertes Cyankalium und dann tropfenweise 96 ccm konz. Salzsäure. Nach 24 Stdn. gießt man die ätherische Lösung ab, dampft sie im Vakuum bei 20° ein, gibt zu dem zurückbleibenden Öl 220 ccm 10%iges alkoh. Ammoniak und überläßt das Gemisch 4—5 Tage sich selbst. In die Reaktionsflüssigkeit trägt man unter Kühlung 300 ccm konz. Salzsäure und nach einigem Stehen dasselbe Volum verd. Salzsäure ein. Man erwärmt das Gemisch zur Verjagung des Alkohols auf dem Wasserbade, kocht darauf zweimal unter Zusatz von Wasser auf direktem Feuer auf ein kleines Volum ein, behandelt heiß mit Tierkohle, filtriert, konzentriert das Filtrat im Vakuum und dampft nach nochmaliger Aufnahme mit Wasser vollständig ein. Man löst nun die zurückbleibende Krystallmasse in wenig Wasser, fügt vorsichtig Ammoniak hinzu und krystallisiert das sich ausscheidende Leucin aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle um (F. EHRLICH, *B.* **40**, 2559 Anm.). Geht man von käuflichem, d-Valeraldehyd enthaltendem Isovaleraldehyd aus, so erhält man neben dem Leucin auch d-Isoleucin und d-Alloisoleucin (F. E., *B.* **40**, 2559).

Blättchen (aus Wasser). Schmilzt beim raschen Erhitzen im geschlossenen Capillarrohr bei 293—295° (korr.) unter Zers. (E. FISCHER, *B.* **33**, 2373). Geschwindigkeit der Sublimation im Vakuum: KEMPF, *J. pr.* [2] **78**, 241, 258. 1 Tl. löst sich bei 15° in 105,9 Tln. Wasser (SCHU., LIK., *H.* **17**, 517). Sehr wenig löslich in Alkohol (BOU., LOC., *Bl.* [3] **31**, 1182). — Gibt mit der äquimolekularen Menge unterchlorigsaurem Natrium in der Kälte N-Chlor-leucin-natrium, welches beim Erwärmen in wäßr. Lösung in Isovaleraldehyd, NaCl, NH_3 und CO_2 zerfällt (LANGHELD, *B.* **42**, 393, 2365 Anm. 4, 2369; D. R. P. 226226; *C.* **1910** II, 1104). Bindung von Kohlendioxyd durch Leucin in Gegenwart von Kalkmilch: SIEGFRIED, NEUMANN, *H.* **54**, 431. — Läßt man Penicillium glaucum auf einer Lösung von dl-Leucin wachsen, so wird das l-Leucin assimiliert, während das d-Leucin nicht angegriffen wird (SCHU., BOSS., *H.* **10**, 138). Verfüttert man dl-Leucin an Kaninchen, so wird das l-Leucin im Organismus zerstört, während das d-Leucin unverändert im Harn ausgeschieden wird (WOHLGEMUTH, *B.* **38**, 2065). Abbau im Organismus des Hundes: ABDERHALDEN, SAMUELY, *H.* **47**, 346; ABD., SCHITTENHELM, *H.* **51**, 329.

$Cu(C_6H_{12}O_2N)_2$. Blaue Krystalle (HÜFNER, *J. pr.* [2] **1**, 12). — $C_6H_{13}O_2N + HNO_3$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (HÜ., *J. pr.* [2] **1**, 12).

dl-Leucin-äthylester $C_8H_{17}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoh. Lösung von dl-Leucin (E. FISCHER, *B.* **34**, 444). Durch Reduktion von α-Oximino-isocapronsäure-äthylester in Alkohol oder Äther mit Natriumamalgam (BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [3] **31**, 1176, 1180). Beim Erhitzen von salzsaurem [l-Leucin]-äthylester (S. 441) im geschlossenen Rohr auf etwa 200° (RÖHMANN, *B.* **30**, 1981). — Unangenehm riechendes Öl. Kp_{12}: 83,5°; Kp_{18}: 88°; Kp_{761}: 196° (E. F.); Kp_{16}: 94° (B., L.); Kp_{16}: 84,5°; Kp_{22}: 92° (KRAUSE, *M.* **29**, 1120). D^{17}: 0,929 (E. F.); D_4^0: 0,9765 (B., L.). Löst sich bei Zimmertemperatur in etwa 23 Tln. Wasser; mit Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin in jedem Verhältnis mischbar (E. F.). — Wird beim Kochen mit Wasser unter Bildung von dl-Leucin verseift (E. F.). Gibt beim Erhitzen mit dl-Valinäthylester im geschlossenen Rohr auf 180—190° die Verbindung $(CH_3)_2CH\cdot HC<\begin{smallmatrix}NH\cdot CO\\CO\cdot NH\end{smallmatrix}>CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ (Syst. No. 3587) (K.). — Wird durch Pankreasferment asymmetrisch verseift unter Bildung von l-Leucin und [d-Leucin]-äthylester (WARBURG, *B.* **38**, 187; *H.* **48**, 205). — Hydrochlorid. F: 112° (R.). — d-Weinsaures Salz. Blättchen (aus Wasser oder Alkohol). F: 145° (korr.) (E. F.). Löslich in etwa 5 Tln. siedendem absol. Alkohol und in etwa 75 Tln. absol. Alkohol von 25° (K.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

dl-Leucin-propylester $C_9H_{19}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dl-Leucin und Propylalkohol mittels Chlorwasserstoffs (WARBURG, *H.* **48**, 211). — Kp_{12}: 95—96° (korr.). — Wird durch Pankreatin in [d-Leucin]-propylester und l-Leucin gespalten.

dl-Leucylchlorid $C_6H_{12}ONCl = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot COCl$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht, wenn man dl-Leucin mit Acetylchlorid übergießt und PCl_5 hinzufügt (E. FISCHER, *B.* **38**, 615). — $C_6H_{12}ONCl + HCl$. Krystalle. Zersetzt sich bei ziemlich hoher Temp. Gibt mit Wasser dl-Leucin und Salzsäure. Löst sich leicht in kaltem Alkohol unter Bildung von dl-Leucinester.

dl-Leucin-amid $C_6H_{14}ON_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dl-Leucinester und verflüssigtem Ammoniak im geschlossenen Rohr bei Zimmertemperatur (KÖNIGS, MYLO, *B.* **41**, 4438). — Prismen (aus Benzol). F: 106—107°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, ziemlich in kaltem Wasser, leicht in heißem Benzol. — Wird durch $HgCl_2$ und Phosphorwolframsäure gefällt. Gibt mit alkal. Kupferlösung eine violette Färbung.

dl-Leucyl-glycin $C_8H_{16}O_3N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-$\alpha$-Brom-isocapronyl-glycin (S. 356) mit 25%igem wäßr. Ammoniak bei Zimmertemperatur (E. FISCHER, BRUNNER, *A.* **340**, 144; vgl. E. FISCHER, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, 9. Aufl. [Braunschweig 1920], S. 96). Bei der partiellen Hydrolyse von Elastin (Syst. No. 4837) durch siedendes Barytwasser (ABDERHALDEN, *H.* **62**, 315). — Bitter schmeckende Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei raschem Erhitzen gegen 243° (korr.) unter Zers. (E. F., BR.). Löslich in der 15-fachen Menge heißen Wassers; fast unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln (E. F., BR.). — Bindung von Kohlendioxyd durch Leucylglycin in Gegenwart von Kalkmilch: SIEGFRIED, LIEBERMANN, *H.* **54**, 443. — Abbau im Organismus des Hundes: ABDERHALDEN, BABKIN, *H.* **47**, 391, des Kaninchens: ABD., KAUTZSCH, *H.* **48**, 557. Abbau durch Hefepreßsaft: ABD., CAEMMERER, PINCUSSOHN, *H.* **59**, 293, durch den Preßsaft von Psalliota campestris: ABD., RILLIET, *H.* **55**, 395, durch den Preßsaft keimender Samen des Weizens und der Lupinen: ABD., SCHITTENHELM, *H.* **49**, 26, durch das wäßr. Extrakt von Rinderleber: ABD., TERUUCHI, *H.* **47**, 466, durch den Preßsaft der Rinderleber, Rindermuskeln: ABD., TERUUCHI, *H.* **49**, 2, 4, durch die Preßsäfte aus Muskel, Niere, Leber von Kaninchen: ABD., HUNTER, *H.* **48**, 537. — Basisches Kupfersalz $O(CuC_8H_{15}O_3N_2)_2 + H_2O$. Tiefblaue Krystalle. Verliert im Vakuum bei 80° 1 Mol. Wasser. Löslich in 60—70 Tln. Wasser; in absol. Alkohol und Aceton so gut wie unlöslich; etwas löslich in heißem Methylalkohol (E. FISCHER, BRUNNER, *A.* **340**, 145).

dl-Leucyl-glycylchlorid $C_8H_{15}O_2N_2Cl = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Aus dl-Leucyl-glycin in Acetylchlorid mit Phosphorpentachlorid (E. FISCHER, *B.* **38**, 2919). — $C_8H_{15}O_2N_2Cl + HCl$. Fest.

dl-Leucyl-glycyl-glycin $C_{10}H_{19}O_4N_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von dl-α-Brom-isocapronyl-glycyl-glycin (S. 372) mit hochkonzentriertem wäßr. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° (E. FISCHER, *B.* **36**, 2990). — Wetzsteinförmige Krystalle (aus Wasser und Alkohol). Schmilzt nach vorheriger Verfärbung bei 235° (korr.) unter Zers. (E. F.). Löslich in 2½ Tln. kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol (E. F.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 1335,9 Cal.

(E. F., WREDE, *C.* **1904** I, 1548). — Abbau im Organismus des Kaninchens: ABDERHALDEN, KAUTZSCH, *H.* **48**, 557. Abbau durch Pankreasferment: E. F., ABD., *C.* **1905** I, 924; *H.* **46**, 66, durch Rinderleberpreßsaft (ABD., RONA, *H.* **49**, 31).

dl-Leucyl-glycyl-glycin-äthylester $C_{12}H_{23}O_4N_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus salzsaurem dl-Leucyl-glycylchlorid (S. 448) mit Glycinäthylester in Äther (E. FISCHER, *B.* **38**, 2922). Aus dl-Leucyl-glycyl-glycin (S. 448) und Alkohol durch HCl (E. F., *B.* **36**, 2991). Aus salzsaurem dl-Leucyl-glycyl-glycylchlorid (s. u.) mit Alkohol (E. F., *B.* **38**, 2919). — Öl. Leicht löslich in Alkohol, Wasser und Aceton, sehr wenig in Äther und Petroläther (E. F., *B.* **36**, 2992). Beim Erhitzen mit hochkonz. Ammoniak auf 100° entsteht ein öliges Prod., vielleicht das dem Ester entsprechende Amid (E. F., *B.* **36**, 2992). — $C_{12}H_{23}O_4N_3 + HCl$. Nadeln. Sintert beim raschen Erhitzen im Capillarrohr gegen 220° (korr.) und schmilzt bei wenig höherer Temp. (etwa 230°) unter Zers. (E. F., *B.* **38**, 2938). Sehr leicht löslich in Wasser (E. F., *B.* **36**, 2992).

dl-Leucyl-glycyl-glycylchlorid $C_{10}H_{18}O_3N_3Cl$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht aus dl-Leucyl-glycyl-glycin (S. 448) in Acetylchlorid mit Phosphorpentachlorid (E. FISCHER, *B.* **38**, 2919). — $C_{10}H_{18}O_3N_3Cl + HCl$. Pulver. Gibt mit Alkohol den entsprechenden Äthylester.

dl-Leucyl-diglycylglycin $C_{12}H_{22}O_5N_4$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot [NH\cdot CH_2\cdot CO]_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus salzsaurem dl-Leucyl-glycyl-glycylchlorid (s. o.) mit Glycinäthylester in Chloroform (E. F., *B.* **38**, 2925). Aus [dl-α-Brom-isocapronyl]-diglycylglycin (S. 375) mit 25%igem wäßr. Ammoniak bei Zimmertemperatur (E. F., *B.* **38**, 611). — Nädelchen (aus Wasser + absol. Alkohol). Schmilzt bei 233° (korr.) unter vorheriger Dunkelfärbung; sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol; zeigt mit Alkali und Kupfersulfat Biuretfärbung (E. F., *B.* **38**, 612).

dl-Leucyl-tetraglycylglycin $C_{16}H_{28}O_7N_6$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot [NH\cdot CH_2\cdot CO]_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus [dl-α-Brom-isocapronyl]-tetraglycylglycin (S. 378) und hochkonzentriertem wäßr. Ammoniak bei Zimmertemperatur (E. F., *B.* **39**, 460). — Weißes Pulver. Bräunt sich bei 225° (korr.), schmilzt partiell unter starkem Schäumen gegen 240° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in absol. Alkohol. Zeigt starke Biuretfärbung.

dl-Leucyl-pentaglycylglycin $C_{18}H_{31}O_8N_7$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot [NH\cdot CH_2\cdot CO]_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus [dl-α-Brom-isocapronyl]-pentaglycylglycin (S. 379, Z. 8 v. o.) und hochkonzentriertem wäßr. Ammoniak bei gewöhnlicher Temp. (E. F., *B.* **39**, 461). — Farbloses körniges Pulver. Färbt sich von ca. 220° an gelb, dann braun. Zersetzt sich gegen 270° vollständig. Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in absol. Alkohol. Zeigt die Biuretfarbe sehr stark.

dl-Leucyl-hexaglycylglycin $C_{20}H_{34}O_9N_8$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot [NH\cdot CH_2\cdot CO]_6\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus [dl-α-Brom-isocapronyl]-hexaglycylglycin (S. 379) mit verflüssigtem Ammoniak im geschlossenen Rohr bei Zimmertemperatur (E. F., *B.* **39**, 2900). — Amorphes Pulver (aus Wasser). Hat nach dem Trocknen bei 100° im Vakuum die Zusammensetzung $C_{20}H_{34}O_9N_8 + H_2O$. Verliert bei 120° im Vakuum noch an Gewicht, färbt sich aber dabei schwach gelb. Beginnt beim raschen Erhitzen gegen 200°, gelb zu werden, färbt sich später braun und zersetzt sich gegen 280—290° vollständig. Sehr wenig löslich in kalter stark verd. Salzsäure. Leicht löslich in verd. Alkalien, weniger in Ammoniak. — Zeigt die Biuretreaktion sehr stark.

dl-Leucyl-oktaglycylglycin $C_{24}H_{40}O_{11}N_{10}$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot [NH\cdot CH_2\cdot CO]_8\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus [dl-α-Brom-isocapronyl]-oktaglycylglycin (S. 379) und verflüssigtem Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 25° (E. F., *B.* **39**, 2903). — Pulver. Hat nach dem Trocknen im Vakuum bei 100° die Zusammensetzung $C_{24}H_{40}O_{11}N_{10} + H_2O$. Färbt sich von 255° (korr.) an gelb, dann braun und wird gegen 290° (korr.) schwarz. Schwer löslich in Wasser; sehr wenig in verd. Salzsäure, leicht in kalter rauchender Salzsäure (D: 1,19), schwer in Ammoniak. Gibt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure Glycin und dl-Leucin. Zeigt die Biuretreaktion stark.

dl-Leucyl-dekaglycylglycin $C_{28}H_{46}O_{13}N_{12}$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot [NH\cdot CH_2\cdot CO]_{10}\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus [dl-α-Brom-isocapronyl]-dekaglycylglycin (S. 379, Z. 17 v. u.) und verflüssigtem Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 25° (E. F., *B.* **39**, 2906). — Lockeres, fast farbloses Pulver. Hat nach dem Trocknen im Vakuum bei 80° die Zusammensetzung $C_{28}H_{46}O_{13}N_{12} + H_2O$. Hat keinen Schmelzpunkt. Sehr wenig löslich in Wasser; leicht in kalter rauchender Salzsäure. — Versetzt man die Lösung des Leucyldekaglycylglycins in warmem, sehr verd. Ammoniak mit einer gesättigten Ammoniumsulfat-Lösung, so entsteht sofort ein starker Niederschlag, der sich erst in überschüssigem Ammoniak beim starken Verdünnen mit Wasser wieder auflöst. Die Lösung in Alkali schäumt sehr stark. Zeigt die Biuretreaktion sehr stark.

Inakt. Leucyl-alanin $C_9H_{18}O_3N_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. (Möglicherweise ein Gemisch von zwei Diastereoisomeren; vgl. E. FISCHER, *A.* **340**, 125.) *B.* Aus inakt. [α-Brom-isocapronyl]-alanin (S. 395) mit 25%igem wäßr. Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 100° (E. F., WARBURG, *A.* **340**, 160). — Platten (aus Wasser). Schmilzt gegen 248° (korr.) unter Anhydrid-Bildung; unlöslich in absol. Alkohol, Äther, Benzol; löslich in 60 Tln. Wasser bei gewöhnlicher Temp., in heißem Wasser nicht viel leichter löslich; die wäßr. Lösung löst Kupferoxyd mit tiefblauer Farbe (E. F., W.). — Bei der Spaltung durch Trypsin erhält man l-Leucin, d-Alanin und [d-Leucyl]-l-alanin (E. F., BERGELL, *B.* **37**, 3105).

Inakt. Leucyl-alanyl-glycin A $C_{11}H_{21}O_4N_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Diastereoisomer mit dem Leucyl-alanyl-glycin B (s. u.). — *B.* Aus inakt. [α-Brom-isocapronyl]-alanyl-glycin A (S. 395) und 25%igem wäßr. Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 100° (E. FISCHER, AXHAUSEN, *A.* **340**, 134). — Fast geschmacklose Nadeln (aus Wasser + Alkohol). F: 259° (korr.) (Zers.). Löslich in 30 Tln. heißem Wasser, schwerer in Alkohol, in Äther fast unlöslich. Die wäßr. Lösung reagiert auf Lackmus schwach sauer. Die alkal. Lösung gibt mit wenig Kupfersalz eine violettblaue Färbung.

Inakt. Leucyl-alanyl-glycin B $C_{11}H_{21}O_4N_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Diastereoisomer mit dem Leucyl-alanyl-glycin A (s. o.). — *B.* Aus inakt. [α-Brom-isocapronyl]-alanyl-glycin B (S. 395) und 25%igem wäßr. Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 100° (E. F., A., *A.* **340**, 135). — Prismen (aus Wasser + Alkohol). Schmilzt gegen 233° (korr.). Löslich in der 10-fachen Menge heißen Wassers.

Inakt. Leucyl-alanyl-alanin A $C_{12}H_{23}O_4N_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. Diastereoisomer mit dem Leucyl-alanyl-alanin B (s. u.). — *B.* Aus inakt. [α-Brom-isocapronyl]-alanyl-alanin A (S. 400) und wäßr. Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 100° (E. FISCHER, KAUTZSCH, *B.* **38**, 2381). — Fast geschmacklose Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 266° (korr.) unter Aufschäumen und Gelbfärbung. Ziemlich schwer löslich in Wasser, unlöslich in indifferenten organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in verd. Säuren und Eisessig. Die wäßr. Lösung reagiert schwach sauer. Gibt mit Natronlauge und Kupfersulfat eine Violettfärbung.

Inakt. Leucyl-alanyl-alanin B $C_{12}H_{23}O_4N_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. Diastereoisomer mit dem Leucyl-alanyl-alanin A (s. o.). — *B.* Aus inakt. [α-Brom-isocapronyl]-alanyl-alanin B (S. 400) und 25%igem wäßr. Ammoniak bei 75° (E. F., K., *B.* **38**, 2381). — Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. — $Cu(C_{12}H_{22}O_4N_3)_2$. Dunkelblau. Amorph. Löslich in heißem Alkohol.

Inakt. Leucyl-β-amino-buttersäure $C_{10}H_{20}O_3N_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus inakt. β-[α-Brom-isocapronyl-amino]-buttersäure (S. 412) und 25%-igem wäßr. Ammoniak bei 25° (KAY, *A.* **362**, 350). — Krystallpulver. F: 232° (korr.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, sehr wenig in Methyl- und Äthylalkohol. — Geht beim Schmelzen in die Verbindung $(C_{10}H_{18}O_2N_2)_n$ (s. u.) über. — Basisches Kupfersalz $O(CuC_{10}H_{19}O_3N_2)_2$. Tiefblaue rhombenähnliche Platten oder sechsseitige Tafeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser mit tiefblauer Farbe. Verliert beim Trocknen bei 130° unter 15 mm Druck erheblich an Gewicht.

Verbindung $(C_{10}H_{18}O_2N_2)_n$. *B.* Aus inakt. Leucyl-β-amino-buttersäure bei 225° (KAY, *A.* **362**, 351). — Schwach gelbes Pulver. F: 197—198° (korr.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Methylalkohol und Eisessig, weniger in Aceton, Essigester und Äther, unlöslich in Wasser. Unlöslich in Alkalien.

Inakt. α-Methylamino-isobutylessigsäure, Methyl-dl-leucin $C_7H_{15}O_2N$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus wäßr. Methylamin und dl-α-Brom-isocapronsäure bei Zimmertemperatur (FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **11**, 190). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). Sublimiert, ohne zu schmelzen. — Verhalten im Tierkörper: F., *B. Ph. P.* **11**, 191.

[Methyl-dl-leucyl]-glycin $C_9H_{18}O_3N_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus [dl-α-Brom-isocapronyl]-glycin (S. 356) und wäßr. Methylamin-Lösung (E. FISCHER, GLUUD, *A.* **369**, 250). — Prismen oder fast rechteckige Platten (aus Wasser). Schmilzt gegen 225° (korr.) unter Bildung des Anhydrids (Syst. Nr. 3587). Löslich in etwa 12 Tln. heißem Wasser, sehr wenig löslich oder unlöslich in indifferenten organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Säuren und Alkalien. Schmeckt schwach bitter.

[Dimethyl-dl-leucyl]-glycin $C_{10}H_{20}O_3N_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH[N(CH_3)_2]\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus [dl-α-Brom-isocapronyl]-glycin und wäßr. Dimethylaminlösung (E. F., GL., *A.* **369**, 253). — Prismen oder rechteckige Platten mit $1^1/_2$ Mol. Wasser (aus Essigester). Schmilzt wasserhaltig bei 97° (korr.). Wird bei 100° unter 12—15 mm Druck wasserfrei. Die wasserfreie Substanz gibt gegen 160° eine farblose Schmelze und zersetzt sich gegen

220° unter Bildung von Dimethylamin und Wasser. Leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aceton, heißem Essigester, löslich in heißem Chloroform, sehr wenig löslich in Benzol und Äther. — Schmeckt bitter. — Basisches Kupfersalz $O(CuC_{10}H_{19}O_3N_2)_2 + H_2O$. Dunkelblaue rhombenähnliche oder sechsseitige Täfelchen. Das Krystallwasser entweicht im Vakuum bei 100°.

Inakt. α-Äthylamino-isobutylessigsäure-nitril, Äthyl-dl-leucin-nitril $C_8H_{16}N_2$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot C_2H_5) \cdot CN$. *B.* Man behandelt das aus Isovaleraldehyd, Natriumdisulfitlösung und Äthylamin entstehende Prod. mit Kaliumcyanid (Knoevenagel, Mercklin, *B.* **37**, 4093). — Kp_{12}: 83,5—84°.

Inakt. α-Diäthylamino-isobutylessigsäure-nitril, Diäthyl-dl-leucin-nitril $C_{10}H_{20}N_2$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH[N(C_2H_5)_2] \cdot CN$. *B.* Man behandelt das aus Isovaleraldehyd, Natriumdisulfitlösung und Diäthylamin entstehende Prod. mit Kaliumcyanid (Knoevenagel, Mercklin, *B.* **37**, 4089). — Unangenehm riechendes Öl. Kp_{11}: 88,5—89°.

Formyl-dl-leucin $C_7H_{13}O_3N$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CHO) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-Leucin und wasserfreier Ameisensäure auf dem Wasserbade (E. Fischer, Warburg, *B.* **38**, 3998; E. F., *B.* **39**, 2928). — Säulen (aus Wasser). Rhombisch holoedrisch (v. Wolff, *B.* **39**, 2928). Zeigt keinen konstanten Schmelzpunkt; wird bei 112° weich und schmilzt bei 115—116° (korr.); sehr leicht löslich in absol. Alkohol und heißem Wasser, ziemlich leicht in heißem Essigester, ziemlich schwer in Äther, Benzol, Chloroform, fast unlöslich in Petroläther; leicht löslich in Alkalien und Ammoniak (E. F., W.). — Wird durch Brucin in die optisch aktiven Formen gespalten (E. F., W.). Gibt mit PCl_5 in Acetylchlorid Formylleucylchlorid $C_4H_9 \cdot CH(NH \cdot CHO) \cdot COCl$ (E. F., W.).

Acetyl-dl-leucin $C_8H_{15}O_3N$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von dl-Leucin-äthylester mit Acetanhydrid und nachfolgende Verseifung mit Natronlauge (E. Fischer, *B.* **34**, 449). — Nadeln (aus Wasser). F: 161° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Äther.

Chloracetyl-dl-leucin $C_8H_{14}O_3NCl$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2Cl) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-Leucin und Chloracetylchlorid (E. Fischer, Warburg, *A.* **340**, 157). — Rhombenähnliche Tafeln (aus Wasser). F: 142° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich schwer in Benzol, fast unlöslich in Petroläther.

Inakt. Chloracetyl-leucyl-alanin $C_{11}H_{19}O_4N_2Cl$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2Cl) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus inakt. Leucyl-alanin (S. 450) und Chloracetylchlorid in Natronlauge (E. F., W., *A.* **340**, 164). — Krystalle (aus Wasser). F: 158—161° (korr.). Leicht löslich in heißem Wasser und kaltem Alkohol, schwerer in Benzol; im krystallinischen Zustand schwer löslich in Äther.

Inakt. [α-Brom-propionyl]-leucine $C_9H_{16}O_3NBr$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$. *B.* Ein Gemisch von zwei diastereoisomeren Brompropionylleucinen entsteht aus dl-Leucin und dl-α-Brom-propionylbromid in Natronlauge; man trennt durch fraktionierte Krystallisation aus Wasser, in welchem sich die A-Verbindung schwerer als die B-Verbindung löst (E. F., W., *A.* **340**, 152).

Inakt. [α-Brom-propionyl]-leucin A $C_9H_{16}O_3NBr$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$. Plättchen (aus Wasser). F: 147—150° (korr.); leicht löslich in absol. Alkohol, Äther, Chloroform, etwas schwerer in heißem Benzol und Toluol, fast unlöslich in Petroläther (E. F., W.).

Inakt. [α-Brom-propionyl]-leucin B $C_9H_{16}O_3NBr$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$. F: 113—118° (korr.) (E. F., W.).

Inakt. [α-Brom-propionyl]-leucyl-glycin $C_{11}H_{19}O_4N_2Br$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-Leucyl-glycin (S. 448), und dl-α-Brom-propionylbromid in Natronlauge (E. Fischer, Brunner, *A.* **340**, 149). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 165° (korr.) nach vorherigem Sintern. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, ziemlich leicht in heißem Essigester, sehr wenig in Äther, kaltem Wasser, heißem Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Petroläther. Schmeckt bittersauer und zusammenziehend.

Inakt. [α-Brom-isocapronyl]-leucine $C_{12}H_{22}O_3NBr$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Ein Gemisch von zwei diastereoisomeren Bromisocapronylleucinen entsteht aus dl-Leucin und dl-α-Brom-isocapronylchlorid in Natronlauge (E. Fischer, *B.* **37**, 2492; E. F., Koelker, *A.* **354**, 40, 50); man trennt durch Ausziehen mit warmem Äther, in welchem die B-Verbindung leichter löslich ist (E. F., K.).

Inakt. [α-Brom-isocapronyl]-leucin A $C_{12}H_{22}O_3NBr$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Vierseitige Tafeln (aus Aceton + Petroläther). F: 188° bis 189° (korr.) (Zers.); leicht löslich in Alkohol, löslich in Aceton, Äther, Chloroform, Benzol, Wasser und Ligroin (E. F.) Leicht löslich in Alkalien und Ammoniak (E. F.). — Gibt mit wäßr. Ammoniak inakt. Leucylleucin A (E. F.; E. F., K., *A.* **354**, 40).

Inakt. [α-Brom-isocapronyl]-leucin B $C_{12}H_{22}O_3NBr = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Säulen (aus Äther). F: 115—116° (korr.); leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, löslich in ca. $3^1/_2$ Vol. heißem Äther (E. F., K., *A.* **354**, 50).

Inakt. [α-Brom-isocapronyl]-leucyl-glycyl-glycin $C_{16}H_{28}O_5N_3Br = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-Leucyl-glycyl-glycin (S. 448) und dl-α-Brom-isocapronylchlorid in Natronlauge (E. FISCHER, *B.* **37**, 2505). — Krystalle (aus Essigester + Äther). F: 161—162° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und heißem Essigester, schwer in Chloroform, Äther und Wasser. — Gibt beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak auf 100° Dileucylglycylglycin (S. 454).

Carbomethoxy-dl-leucin, dl-Leucin-N-carbonsäuremethylester $C_8H_{15}O_4N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO_2\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-Leucin, Chlorameisensäuremethylester, Natronlauge und Soda (LEUCHS, GEIGER, *B.* **41**, 1725). — Dickes Öl. Gibt mit Thionylchlorid bei 40° das entsprechende Säurechlorid.

Inakt. α-Ureido-isobutylessigsäure, Carbaminyl-dl-leucin, dl-Leucin-N-carbonsäure-amid $C_7H_{14}O_3N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Isobutylhydantoin (Syst. No. 3587) mit Barytwasser (PINNER, SPILKER, *B.* **22**, 696). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). Schmilzt bei 200° und geht dabei hauptsächlich in Isobutylhydantoin über (P., SP.). — $Ba(C_7H_{13}O_3N_2)_2$.

α-Ureido-isobutylessigsäuren $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2H$ von fraglichem optischem Verhalten s. S. 443 u. 444.

Inakt. α-Guanidino-isobutylessigsäure, Guanyl-dl-leucin $C_7H_{15}O_2N_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH[NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2]\cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-α-Brom-isocapronsäure und wäßr. Guanidinlösung bei 60° (RAMSAY, *B.* **41**, 4390). — Nadeln (aus Wasser). Sintert bei raschem Erhitzen gegen 240° (korr.), schmilzt gegen 242—243° (korr.) unter starkem Schäumen. Fast unlöslich in Alkohol, Äther. Leicht löslich in verd. Säuren und Alkalien. — Sulfat. Prismen. Zersetzt sich gegen 182—185° (korr.). — Nitrat. Nadeln. Zersetzt sich gegen 177—180° (korr.).

Über ein Guanyl-leucin $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH[NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2]\cdot CO_2H$, dessen optisches Verhalten fraglich ist, s. S. 444.

Inakt. α-Ureido-isobutylessigsäure-äthylester, Carbaminyl-dl-leucin-äthylester $C_9H_{18}O_3N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus salzsaurem dl-Leucin-äthylester und Kaliumcyanat (BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [3] **31**, 1181). — Nadeln (aus Alkohol + Petroläther). F: 92—93°.

Carbäthoxy-dl-leucin-amid $C_9H_{18}O_3N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dl-Leucin-amid (S. 448), Chlorameisensäureäthylester und Soda (KÖNIGS, MYLO, *B.* **41**, 4438). — Krystallbenzolhaltige Nadeln (aus Benzol). Verliert das Benzol im Vakuum bei 100°. Schmilzt bei 108° (korr.) nach vorherigem Sintern. Leicht löslich in Alkohol, viel schwerer in Wasser. — Gibt mit $n/_2$-Natronlauge Isobutylhydantoin.

Carbäthoxy-dl-leucyl-glycin $C_{11}H_{20}O_5N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-Leucyl-glycin (S. 448) in Natronlauge mit Chlorameisensäureäthylester und Soda (E. FISCHER, BRUNNER, *A.* **340**, 147). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 127° (korr.). Leicht löslich in kaltem Alkohol, in heißem Wasser, Chloroform, Toluol, sehr wenig in Äther, kaltem Wasser, Chloroform und Toluol, fast unlöslich in Petroläther.

Inakt. Carbäthoxy-leucyl-alanin $C_{12}H_{22}O_5N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus inakt. Leucyl-alanin (S. 450), Chlorameisensäureäthylester und Natronlauge oder Soda (E. FISCHER, WARBURG, *A.* **340**, 162). — Tafeln (aus Wasser). F: 166—168° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in heißem Essigester und heißem Wasser, in Chloroform, Äther, Petroläther.

Inakt. Imino-essigsäure-α-isocapronsäure, Carboxymethyl-dl-leucin, dl-Leucin-N-essigsäure $C_8H_{15}O_4N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Kochen des dl-Leucinnitril-N-essigsäureäthylesters (s. u.) mit Salzsäure; man zerlegt das salzsaure Salz mit Bleioxyd (STADNIKOW, Ж. **41**, 895; *C.* **1909** II, 1869). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 210—215°. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Aceton. — $C_8H_{15}O_4N + HCl$. Nadeln. Zersetzt sich bei 220—221°. Leicht löslich in Alkohol, Wasser.

Inakt. [Imino-essigsäure-α-isocapronsäure]-diäthylester, [dl-Leucin-N-essigsäure]-diäthylester $C_{12}H_{23}O_4N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dl-Leucin-N-essigsäure durch Veresterung (ST., Ж. **41**, 897; *C.* **1909** II, 1869). — Flüssig. Kp_{16}: 146°; D_4^{20}: 0,9997; n_D^{20}: 1,4362 (ST., Ж. **41**, 913, 914; *C.* **1909** II, 1988).

dl-Leucinnitril-N-essigsäureäthylester $C_{10}H_{18}O_2N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CN)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus salzsaurem Glycinäthylester, Kaliumcyanid und einer äther. Lösung von Isovaleraldehyd unter Zusatz von etwas Wasser (ST., Ж. **41**, 894; *C.* **1909** II,

1869). — Betäubend riechendes Öl. Kp_{18}: 141—151° (Zers.). — $C_{10}H_{18}O_2N_2 + HCl$. Krystallinisch. Zersetzungspunkt: 142°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Inakt. **α.α'-Imino-diisocapronsäure-dinitril**, inakt. **α.α'-Imino-diisocapronitril** $C_{12}H_{21}N_3 = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CN)]_2NH$. *B.* Entsteht neben α-Amino-isocapronitril aus Isovaleraldehydammoniak und Blausäure (ERLENMEYER, *B.* **14**, 1868; *A.* **200**, 138; vgl. auch VILA, VALLÉE, *C. r.* **134**, 1596; F. EHRLICH, *B.* **40**, 2556 Anm.). Das Hydrochlorid wird erhalten, wenn man Isovaleraldehydcyanhydrin mit Harnstoff auf 110—120° erhitzt und das erhaltene Öl mit konz. Salzsäure übergießt (PINNER, LIFSCHÜTZ, *B.* **20**, 2356). — $C_{12}H_{21}N_3 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). Erweicht bei 100°, schmilzt bei 158—159°, zersetzt sich allmählich schon bei 50—60°; leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther; wird durch viel Wasser unter Bildung eines Öles (der freien Base) zersetzt (P., L.).

Vielleicht identisch mit vorstehender Verbindung war die in Bd. II, S. 89, Z. 3 von unten aufgeführte Verbindung, welche STRECKER (*A.* **130**, 220) aus Isovaleraldehyd-Ammoniak und Blausäure erhalten und als $C_{18}H_{33}N_5$ formuliert hat.

Glycyl-dl-leucin $C_8H_{16}O_3N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Aus Chloracetyl-dl-leucin (S. 451) und 25%igem wäßr. Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 100° (E. FISCHER, WARBURG, *A.* **340**, 157). — Vierseitige oder wetzsteinförmige Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt gegen 242° (korr.) unter Aufschäumen (E. F., W.). Leicht löslich in Wasser, fast gar nicht in absol. Alkohol (E. F., W.). — Abbau durch Blutkörperchen: ABDERHALDEN, DEETJEN, *H.* **51**, 334; **53**, 280. Schmeckt schwach bitter. — $C_8H_{16}O_3N_2 + CuSO_4 + 1^1/_2 H_2O$ (E. F., SCHRAUTH, *A.* **354**, 24). Blaßblaue Nadeln. Fast unlöslich in Wasser; löslich in verd. Schwefelsäure und mit tiefblauer Farbe in Natronlauge (E. F., W.).

Carbäthoxy-glycyl-dl-leucin $C_{11}H_{20}O_5N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man führt Carbäthoxyglycin (S. 358—359) mit Thionylchlorid in Äther in Carbäthoxyglycinchlorid über, setzt dieses mit dl-Leucinäthylester in Äther um und verseift den erhaltenen Carbäthoxy-glycin-leucin-äthylester mit Natronlauge bei Zimmertemperatur (E. FISCHER, BERGELL, *B.* **36**, 2602). — Tafeln (aus Aceton); Nadeln (aus Alkohol und Wasser). F: 135,5—136,5° (korr.). Löslich in 9 Tln. heißem und in 100 Tln. kaltem Wasser; leicht löslich in Aceton, Alkohol, schwer in Äther, Chloroform, kaum in Benzol, Petroläther. — Wird von Pankreatin unter Bildung von l-Leucin gespalten.

Inakt. **Leucyl-glycyl-leucin** $C_{14}H_{27}O_4N_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Der Äthylester (s. u.) entsteht aus salzsaurem dl-Leucylglycylchlorid und dl-Leucinäthylester in Äther unter Eiskühlung; man verseift den Ester durch Schütteln mit n-Natronlauge (E. F., *B.* **38**, 2923, 2924). — Krystallinische Masse. Bräunt sich gegen 245° (korr.) und schmilzt ungefähr 8° höher unter Zers.

Carbäthoxy-glycyl-glycyl-dl-leucin-äthylester $C_{15}H_{27}O_6N_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot [CO\cdot CH_2\cdot NH]_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von α-Carbäthoxy-glycylglycinester (S. 373—374) und Leucinäthylester auf 130—135° (E. FISCHER, *B.* **35**, 1100). — Prismen (aus Essigester oder Wasser). F: 109,5° (korr.). Sehr leicht löslich in Alkohol; löslich in 4—5 Tln. heißem Benzol oder Essigester. Zeigt die Biuretreaktion.

Inakt. **Leucyl-glycyl-leucin-äthylester** $C_{16}H_{31}O_4N_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* siehe oben bei Leucylglycylleucin. — Öl (E. FISCHER, *B.* **38**, 2923). — $C_{16}H_{31}O_4N_3 + HNO_3$. Tafeln (aus Alkohol + Äther). F: 160° (korr.) (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser.

Inakt. **Glycyl-leucyl-alanin** $C_{11}H_{21}O_4N_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus inakt. Chloracetyl-leucyl-alanin (S. 451) und 25%igem wäßr. Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 100° (E. FISCHER, WARBURG, *A.* **340**, 164). — Vierseitige Plättchen (aus Wasser). F: ca. 250° (korr.) (Zers.); leicht löslich in Wasser; gibt mit Alkali und Kupfersalz eine ins Rötliche spielende Violettfärbung (E. F., W.). — Hydrolyse durch Pankreassaft: E. F., ABDERHALDEN, *H.* **46**, 67. Schmeckt schwach bitter.

Inakt. **Alanyl-leucin A** $C_9H_{18}O_3N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH(NH_2)\cdot CH_3$. Diastereoisomer mit dem Alanyl-leucin B (s. u.). — *B.* Aus inakt. [α-Brom-propionyl]-leucin A (S. 451) und wäßr. Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 100° (E. FISCHER, WARBURG, *A.* **340**, 154). — Wasserhaltige vierseitige Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 248° (korr.). Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol. — Die wäßr. Lösung löst Kupferoxyd mit tiefblauer Farbe. Schmeckt schwach bitter.

Inakt. **Alanyl-leucin B** $C_9H_{18}O_3N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH(NH_2)\cdot CH_3$. Diastereoisomer mit dem Alanyl-leucin A (s. o.). — *B.* Aus inakt. [α-Brom-propionyl]-leucin B (S. 451) und wäßr. Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 100° (E. F., W., *A.* **340**, 155). — Wasserhaltige Nadeln (aus ammoniakalischem Alkohol). Zersetzungspunkt und Löslichkeit wie bei der A-Verbindung. Schmeckt schwach bitter.

Inakt. Alanyl-leucyl-glycin $C_{11}H_{21}O_4N_3$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH[NH \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3] \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus inakt. [α-Brom-propionyl]-leucyl-glycin (S. 451) und 25%igem wäßr. Ammoniak bei Zimmertemperatur (E. FISCHER, BRUNNER, *A.* **340**, 150). — Nadeln (aus Wasser + Alkohol). Schmilzt gegen 232° (korr.); leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln (E. F., B.). Die wäßr. Lösung reagiert sauer (E. F., B.). Die wäßr. Lösung nimmt in der Wärme Kupferoxyd mit blauer Farbe auf (E. F., B.). — Bindung von CO_2 in Gegenwart von Kalkmilch: SIEGFRIED, LIEBERMANN, *H.* **54**, 444. Gibt bei der Hydrolyse mit Pankreasferment d-Alanin und aktives Leucyl-glycin (E. F., ABDERHALDEN, *C.* **1905** I, 923; *H.* **46**, 68). Schmeckt schwach bitter.

Inakt. Leucyl-leucin A $C_{12}H_{24}O_3N_2$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Diastereoisomer mit dem Leucyl-leucin B (s. u.) (E. FISCHER, KOELKER, *A.* **354**, 40). — *B.* Beim Erhitzen von synthetischem Leucinimid (Syst. No. 3587) mit Bromwasserstoffsäure, die bei 0° gesättigt ist, im geschlossenen Rohr auf 100° (E. FISCHER, *B.* **35**, 1104). Aus inaktivem [α-Brom-isocapronyl]-leucin A (S. 451) mit gesättigtem wäßr. Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 100° (E. F., *B.* **37**, 2493). — Nadeln mit $1^1/_2$ H_2O (aus Wasser). Wird im Vakuum wasserfrei; sintert, rasch erhitzt, bei 260° und schmilzt etwas oberhalb 270° unter Bildung von Leucinimid; löslich in ca. 30 Tln. siedendem Wasser; ziemlich leicht löslich in absol. Methylalkohol, sehr wenig in Alkohol, unlöslich in Äther; schmeckt schwach bitter (E. F., *B.* **35**, 1104). — Abbau im Organismus des Hundes: ABDERHALDEN, SAMUELY, *H.* **47**, 346.

Inakt. Leucyl-leucin B $C_{12}H_{24}O_3N_2$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Diastereoisomer mit Leucyl-leucin A (s. o.). — *B.* Aus inaktivem [α-Brom-isocapronyl]-leucin B (S. 452) und 25%igem wäßr. Ammoniak bei Zimmertemperatur (E. FISCHER, KOELKER, *A.* **354**, 51). — Blättchen (aus Alkohol) Schmilzt nicht konstant ungefähr zwischen 267° und 268° (korr.) unter Zers. Löslich in ca. 50 Tln. heißem Wasser.

Inakt. Dileucylglycylglycin $C_{16}H_{30}O_5N_4$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von inakt. [α-Brom-isocapronyl]-leucyl-glycyl-glycin (S. 452) und wäßr. Ammoniak (D: 0,91) auf 100° (E. FISCHER, *B.* **37**, 2506). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol + Äther). Schmilzt unscharf gegen 250° unter Zers. Fast unlöslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, ausgenommen Eisessig. Die wäßr. Lösung reagiert sehr schwach sauer. Die alkal. Lösung gibt mit Kupfersalzen starke Biuretfärbung. Wird durch Phosphorwolframsäure auch aus stark verd. Lösung gefällt. Schmeckt bitter.

N-Chlor-dl-leucin $C_6H_{12}O_2NCl$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NHCl) \cdot CO_2H$. *B.* Man gibt zu einer wäßr. Lösung des Natriumsalzes des dl-Leucins die berechnete Menge unterchlorigsauren Natriums unter Kühlung und fügt die zur Bindung des Natriums erforderliche Menge Essigsäure hinzu (LANGHELD, *B.* **42**, 2365 Anm. 4). — Weiß. Amorph. Zersetzlich. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

N-Nitroso-[dl-leucin-N-essigsäure]-diäthylester $C_{12}H_{22}O_5N_2$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus [dl-Leucin-N-essigsäure]-diäthylester (S. 452) mit salpetriger Säure (STADNIKOW, Ж. **41**, 897; *C.* **1909** II, 1869). — Gelbgrüne Flüssigkeit. Kp_{17}: 179°; D_4^{19}: 1,0807; $n_D^{13,5}$: 1,4520 (ST., Ж. **41**, 917; *C.* **1909** II, 1989).

4. ***Aminoderivate der 3-Methyl-pentansäure*** $C_6H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

2-Amino-3-methyl-pentansäuren-(1), α-Amino-β-methyl-butan-α-carbonsäuren, α-Amino-β-methyl-n-valeriansäuren, Isoleucine und Alloisoleucine $C_6H_{13}O_2N$ = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$.

a) ***d-Isoleucin*** $C_6H_{13}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. Diastereoisomer mit d-Alloisoleucin (S. 457) (F. EHRLICH, *B.* **40**, 2544). Enantiostereoisomer mit l-Isoleucin (S. 456). Zur Konstitution vgl. F. E., *C.* **1905** II, 156; *B.* **40**, 2541. — *V.* Findet sich neben l-Leucin (S. 437) in den Abfallaugen der Rübenzuckerfabrikation (F. E., *C.* **1903** II, 811; *B.* **37**, 1809). In den Keimpflanzen von Vicia sativa und wahrscheinlich auch von Lupinus albus (SCHULZE, WINTERSTEIN, *H.* **45**, 43, 54). Im Blut bei Leberatrophie, neben anderen Aminosäuren (NEUBERG, RICHTER, *C.* **1904** I, 1282). — *B.* Entsteht bei der Hydrolyse von Eiweißstoffen, so aus dem Eiweiß der Lupinensamen durch Salzsäure (WINTERSTEIN, PANTANELLI, *H.* **45**, 67), aus Blutfibrin durch Pankreas, aus Ovalbumin durch Schwefelsäure (F. E., *B.* **37**, 1833), aus Casein (WEITZENBÖCK, *M.* **27**, 834). Zur Isolierung aus Eiweißspaltungsprodukten vgl.: F. E., WENDEL, *C.* **1908** I, 1633; LEVENE, JACOBS, *C.* **1908** I, 1710. d-Isoleucin entsteht neben d-Alloisoleucin durch aufeinander folgende Behandlung

von d-Valeraldehyd (Bd. I, S. 682) mit Blausäure und Ammoniak und Verseifung des entstandenen Aminonitrils mit Salzsäure (F. E., *C.* **1905** II, 156; *B.* **40**, 2558). Zur Gewinnung von d-Isoleucin und von l-Isoleucin aus dl-Isoleucin führt man dieses in Formyl-dl-isoleucin über und zerlegt letzteres in konz. alkoh. Lösung durch Brucin in die aktiven Komponenten. Es krystallisiert zuerst das Brucinsalz des Formyl-l-isoleucins aus, nach seiner Entfernung gewinnt man aus der Mutterlauge durch Eindampfen das Salz des Formyl-d-isoleucins; man scheidet aus den Brucinsalzen das Brucin durch Natriumhydroxyd oder Bariumhydroxyd ab und verseift die aktiven Formyl-isoleucine durch Erwärmen mit Salzsäure auf dem Wasserbade (LOCQUIN, *Bl.* [4] **1**, 599, 600). — *Darstellung* von Rohleucin (Gemisch von l-Leucin und d-Isoleucin) aus Strontian-Entzuckerungslaugen: F. EHRLICH, *B.* **37**, 1817. Zur Gewinnung des d-Isoleucins aus dem Rohleucin der Entzuckerungslaugen löst man dieses (20 g) in Wasser (1 Liter), gibt zu der kochenden Lösung Kupfercarbonat (15 g) und dampft die erhaltene tiefblaue Flüssigkeit zunächst über freiem Feuer und dann auf dem Wasserbade zur Trockne ein. Den Rückstand zieht man in einem Extraktionsapparat mit konz. Methylalkohol aus; man verdünnt nach dem Abkühlen die Lösung des Isoleucin-Kupfers mit Methylalkohol auf ungefähr $^1/_2$ Liter, schüttelt kurze Zeit, filtriert von geringen Mengen ungelöstem Salz ab, wäscht mit Methylalkohol und dampft das Filtrat auf dem Wasserbade ein. Das zurückbleibende Salz löst man in wenig siedendem $90^0/_0$igem Äthylalkohol. Aus der Lösung krystallisiert beim Erkalten reines Isoleucinkupfer; weitere Mengen gewinnt man durch Einengen der Mutterlauge. Das Kupfersalz zerlegt man in wäßr. Lösung durch H_2S, worauf man die vom Schwefelkupfer abfiltrierte Lösung zur Trockne eindampft. Man suspendiert den Rückstand in heißem Alkohol, setzt unter stetem Kochen so viel Wasser zu, daß gerade vollständige Lösung eintritt, filtriert nach dem Kochen mit Tierkohle und versetzt das Filtrat mit absol. Alkohol bis zur beginnenden Krystallisation. Nach 2—3-maligem Umkrystallisieren in der angegebenen Weise erhält man aschefreies, reines Isoleucin (F. EHRLICH, *B.* **37**, 1821).

Stäbchen oder Tafeln von rhombischem Habitus (aus $80^0/_0$igem Alkohol). Schmilzt im geschlossenen Capillarrohr bei 280° (F. E., *B.* **37**, 1823). Schmilzt unter Sublimation zwischen 280° und 290° (LOCQUIN, *Bl.* [4] **1**, 604). Wird von Wasser schwer benetzt, ist aber in Wasser leichter löslich als Leucin (F. E., *B.* **37**, 1823). 1 Tl. löst sich bei 15,5° in 25,84 Tln. Wasser. Leicht löslich in heißem Eisessig, heißem Glycerin, löslich in heißem Alkohol (F. E., *B.* **37**, 1823). $[\alpha]_D^{20}$: +9,74° (in Wasser; p = 3,87), +36,80° (in $20^0/_0$iger Salzsäure; p = 4,57), +11,09° (0,5100 g Isoleucin und 5 ccm n-Natronlauge in 15,5682 g Lösung) (F. E., *B.* **37**, 1824). $[\alpha]_D^{20}$: +11,29° (in Wasser; p = 3,08), +40,61° (in Salzsäure von 13° Bé; p = 4,64) (LOCQUIN, *Bl.* [4] **1**, 604). $[\alpha]_D^{20}$: +37,35° (in $20^0/_0$iger Salzsäure; p = 4,536) (LEVENE, VAN SLYKE, *Journ. Biol. Chem.* **6**, 410; *C.* **1909** II, 1754). — Wird beim Erhitzen mit Barytwasser auf 180° etwa zur Hälfte in d-Alloisoleucin umgelagert (F. E., *B.* **40**, 2553). Beim Erhitzen von d-Isoleucin auf 200° entsteht unter partieller Racemisierung d-Amylamin (S. 178) und Isoleucinanhydrid $C_{12}H_{22}O_2N_2$ (Syst. No. 3587) (F. E., *C.* **1905** II, 156; *B.* **40**, 2548; Chem. Werke Dr. BYK, D. R. P. 193166; *C.* **1908** I, 1002). — d-Isoleucin wird durch lebende Hefe in Gegenwart von Zucker zu d-Amylalkohol (Bd. I, S. 385) vergoren (F. E., *C.* **1907** I, 417; *B.* **40**, 1044, 2551). — d-Isoleucin besitzt schwach bitteren Geschmack (E. F., *B.* **37**, 1823).

$Cu(C_6H_{12}O_2N)_2$. Blaue Krystalle (aus $90^0/_0$igem Alkohol). 1 Tl. löst sich in 278 Tln. Wasser von 17°, in 55 Tln. Methylalkohol von 17°, in 476 Tln. Äthylalkohol von 18°; leicht löslich in Benzylalkohol (F. E., *B.* **37**, 1825). — $AgC_6H_{12}O_2N$. Löslich in heißem Wasser (F. E., *B.* **37**, 1827). — $Ni(C_6H_{12}O_2N)_2$. Bläulichgrüne Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser, löslich in Methylalkohol, Alkohol (F. E., WENDEL, *C.* **1908** I, 1634).

Hydrochlorid. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (F. E., *B.* **37**, 1825).

[d-Isoleucyl]-glycin $C_8H_{16}O_3N_2$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus [d-α-Brom-β-methyl-β-äthyl-propionyl]-glycin (S. 357, Z. 3 v. o.) und $25^0/_0$igem wäßr. Ammoniak im Brutschrank (ABDERHALDEN, HIRSCH, SCHULER, *B.* **42**, 3403). — Krystalle (aus Essigester). F: 162° (korr.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Methylalkohol, Aceton und Chloroform, löslich in Essigester und Benzol, unlöslich in Äther und Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: +33,6° (in Wasser; 0,3106 g in 5,2650 g Lösung). — Gibt beim Kochen mit $25^0/_0$iger Schwefelsäure Glycin und d-Isoleucin.

Formyl-d-isoleucin $C_7H_{13}O_3N$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(NH\cdot CHO)\cdot CO_2H$. *B.* Man gibt eine absol.-alkoh. Lösung von Brucin zu einer Lösung von Formyl-dl-isoleucin (S. 457) in absol. Alkohol; es scheidet sich zunächst das Brucinsalz des Formyl-l-isoleucins aus; aus den Mutterlaugen dieses Salzes gewinnt man durch Verjagen des Lösungsmittels das Brucinsalz des Formyl-d-isoleucins, das man in wäßr. Lösung mit Bariumhydroxyd zerlegt (LOCQUIN, *Bl.* [4] **1**, 599). Aus d-Isoleucin durch Formylierung (F. EHRLICH bei LOCQUIN, *Bl.* [4] **1**, 603). — Krystalle (aus Alkohol). Sintert bei 154°, schmilzt bei 156—157° (Quecksilberbad) (L., *Bl.* [4] **1**, 599). $[\alpha]_D^{20}$: +28,26° (in absol. Alkohol; p = 9,04) (L., *Bl.* [4] **1**, 603).

Chloracetyl-d-isoleucin $C_8H_{14}O_3NCl = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2Cl) \cdot CO_2H$. *B.* Aus d-Isoleucin und Chloracetylchlorid in Äther in Gegenwart von Natronlauge unter Kühlung (ABDERHALDEN, HIRSCH, SCHULER, *B.* **42**, 3404). — Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). F: 74—75°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform, Essigester, Aceton, löslich in Wasser, unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: +25,0° (in absol. Alkohol; 0,2396 g in 4,9020 g Lösung).

[d-α-Brom-propionyl]-d-isoleucin $C_9H_{16}O_3NBr = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus d-Isoleucin und d-α-Brom-propionylchlorid in Äther bei Gegenwart von Natronlauge (A., H., SCH., *B.* **42**, 3407). — Nadeln (aus Wasser). F: 151—152° (korr.). Leicht löslich in Äther, Alkohol, heißem Benzol und Essigester, weniger in Wasser, unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: +24,5° (in absol. Alkohol; 0,1947 g in 4,062 g Lösung). — Gibt mit 25%igem wäßr. Ammoniak [d-Alanyl]-d-isoleucin.

[d-α-Brom-isocapronyl]-d-isoleucin $C_{12}H_{22}O_3NBr = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH[NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO_2H$. *B.* Aus d-Isoleucin, d-α-Brom-isocapronylchlorid und Natronlauge unter Eiskühlung (A., H., SCH., *B.* **42**, 3409). — Würfel (aus absol. Alkohol + Wasser). Sintert bei 152°; ist bei 157—158° geschmolzen. Sehr leicht löslich in absol. Alkohol, Methylalkohol, Essigester, Äther, Aceton und Benzol, leicht in Chloroform, ziemlich leicht in heißem Wasser, unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: +48,97° (in Essigester; 0,1958 g in 4,2962 g Lösung). — Gibt mit 25%igem wäßr. Ammoniak [l-Leucyl]-d-isoleucin.

Glycyl-d-isoleucin $C_8H_{16}O_3N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Chloracetyl-d-isoleucin (s. o.) und 25%igem Ammoniak bei 37° (A., H., SCH., *B.* **42**, 3405). — Blättchen (aus Wasser + Alkohol). Schmilzt gegen 262° (korr.) unter Bräunung. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton, Essigester und Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: —14,7° (in Wasser; 0,2988 g in 7,1362 g Lösung).

[d-Alanyl]-d-isoleucin $C_9H_{18}O_3N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH[NH \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3] \cdot CO_2H$. *B.* Aus [d-α-Brom-propionyl]-d-isoleucin (s. o.) und 25%igem wäßr. Ammoniak bei 37° (A., H., SCH., *B.* **42**, 3407). — Nadeln (aus Wasser + Alkohol). Schmilzt gegen 228° bis 229° (korr.). Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Aceton. $[\alpha]_D^{20}$: +6,1° (in n-Salzsäure; 0,1747 g in 4,7108 g Lösung), —2,97° (in n-Natronlauge; 0,2425 g in 5,0068 g Lösung).

[l-Leucyl]-d-isoleucin $C_{12}H_{24}O_3N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH[NH \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO_2H$. *B.* Aus [d-α-Brom-isocapronyl]-d-isoleucin (s. o.) und 25%igem wäßr. Ammoniak bei 37° (A., H., SCH., *B.* **42**, 3410). — Würfelförmige Krystalle mit 1½ Mol. H_2O (aus Alkohol durch Wasser). Verliert beim Erhitzen auf 80° über P_2O_5 das Krystallwasser. F: 288° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in absol. Alkohol, Methylalkohol, Chloroform, Aceton und Benzol; unlöslich in Äther und Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: +20,17° (in n-Salzsäure; 0,1182 g in 3,9852 g Lösung). Ist in n-Natronlauge schwach linksdrehend.

b) ***l-Isoleucin*** $C_6H_{13}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. Enantiostereoisomer mit d-Isoleucin. *B.* Man zerlegt Formyl-dl-isoleucin mit Brucin in die optisch aktiven Komponenten (vgl. den Artikel d-Isoleucin) und erwärmt das Formyl-l-isoleucin mit 10%iger Salzsäure auf dem Wasserbad (LOCQUIN, *Bl.* [4] 1, 600) oder kocht es mit 20%iger Bromwasserstoffsäure (ABDERHALDEN, HIRSCH, SCHULER, *B.* **42**, 3400). Aus der aktiven α-Brom-β-methyl-β-äthyl-propionsäure (Bd. II, S. 332) und 25%igem wäßr. Ammoniak bei 37° (A., H., SCH., *B.* **42**, 3401). — Blättchen (aus Wasser). Schmilzt unter Sublimation zwischen 280° und 290° (L.). $[\alpha]_D^{20}$: —10,55° (in Wasser; p = 3,10), —31,37° [in verd. Salzsäure (aus 20 g rauchender Salzsäure und 80 g Wasser dargestellt), p = 4,084], —40,86° (in Salzsäure von 13° Bé; p = 4,18) (L.). $[\alpha]_D^{20}$: —11,39° (in Wasser; 0,1102 g in 3,9146 g Lösung) (A., H., SCH.). — Gibt in Bromwasserstoffsäure mit Nitrosylbromid eine α-Brom-β-methyl-β-äthyl-propionsäure (Bd. II, S. 332), welche sterisch dem d-Isoleucin entspricht (WALDENsche Umkehrung) (A., H., SCH.). Schmeckt fade und bitter (L.).

Formyl-l-isoleucin $C_7H_{13}O_3N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(NH \cdot CHO) \cdot CO_2H$. *B.* Man gibt eine absol.-alkoh. Lösung von Brucin zu einer absol.-alkoh. Lösung von Formyl-dl-isoleucin (S. 457); es scheidet sich zunächst das Brucinsalz des Formyl-l-isoleucins aus, das man in wäßr. Lösung mit Bariumhydroxyd zerlegt (LOCQUIN, *Bl.* [4] 1, 599). — Krystalle (aus Alkohol). Sintert bei 154°, schmilzt bei 156—157° (Quecksilberbad). $[\alpha]_D^{20}$: —27,76° (in absol. Alkohol; p = 10,06).

c) ***dl-Isoleucin*** $C_6H_{13}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht bei der Reduktion von α-Oximino-β-methyl-n-valeriansäure-äthylester (Bd. III, S. 690) mit Zinkstaub und alkoh. Salzsäure; man verseift den Ester durch Schütteln mit

8 %iger Natronlauge bei Zimmertemperatur (BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [3] **35**, 968) oder durch Erhitzen mit Wasser auf 170° (LOCQUIN, *Bl.* [4] **1**, 598; vgl. L., *Bl.* [4] **1**, 601). Aus inakt. α-Brom-β-methyl-β-äthyl-propionsäure (Bd. II, S. 332, Z. 7 v. u.) und 25 %igem wäßr. Ammoniak (F. EHRLICH, *B.* **41**, 1457; *C.* **1908** II, 299; BRASCH, FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **11**, 379). — Stäbchen und Platten (aus verd. Alkohol). Schmilzt im geschlossenen Capillarrohr, schnell erhitzt, bei 275°; ziemlich löslich in Wasser (F. E.). — $Cu(C_6H_{12}O_2N)_2$. Blaue Blättchen. Löslich in Wasser und in Methylalkohol (F. E.).

dl-Isoleucin-äthylester $C_8H_{17}O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* siehe im vorstehenden Artikel. — Kp_{15}: 90—92°; D_4^0: 0,957 (BOUVEAULT, LOCQUIN, *C. r.* **141**, 116; *Bl.* [3] **35**, 966). — Flüssig.

Methyl-dl-isoleucin $C_7H_{15}O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(NH\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus inakt. α-Brom-β-methyl-β-äthyl-propionsäure (Bd. II, S. 332, Z. 7 v. u.) und wäßr. Methylaminlösung (FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **11**, 189). — Nadeln (aus 50 %igem Alkohol). Sublimiert bei 280°, ohne zu schmelzen. — Verhalten im Tierkörper: FR., *B. Ph. P.* **11**, 190.

Formyl-dl-isoleucin $C_7H_{13}O_3N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(NH\cdot CHO)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von dl-Isoleucin mit Ameisensäure (BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [3] **35**, 969; L., *Bl.* [4] **1**, 598). — Krystalle (aus Wasser). F: 121—122°. — Läßt sich mit Hilfe von Brucin in die optisch aktiven Komponenten zerlegen (L., *Bl.* [4] **1**, 599).

Formyl-dl-isoleucin-äthylester $C_9H_{17}O_3N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(NH\cdot CHO)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen des dl-Isoleucin-äthylesters mit wasserfreier Ameisensäure auf 130° (LOCQUIN, *Bl.* [4] **1**, 598). — Flüssig. Kp_{17}: 163°. D_4^0: 1,056. — Spaltet beim Erhitzen mit Wasser auf 165° die Formylgruppe ab.

Chloracetyl-dl-isoleucin $C_8H_{14}O_3NCl = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH_2Cl)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-Isoleucin und Chloracetylchlorid in n-Natronlauge unter Eiskühlung (ABDERHALDEN, HIRSCH, SCHULER, *B.* **42**, 3397). — Krystalle (aus Wasser). Beginnt bei 100° zu sintern; ist bei 105—106° (korr.) völlig geschmolzen. Leicht löslich in heißem Wasser, absol. Alkohol, Methylalkohol und Äther, löslich in Essigester, Aceton, Chloroform und heißem Benzol, unlöslich in Petroläther.

Inakt. [α-Brom-isocapronyl]-isoleucin $C_{12}H_{22}O_3NBr = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH[NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-Isoleucin und dl-α-Brom-isocapronylchlorid in n-Natronlauge unter Eiskühlung (ABDERHALDEN, HIRSCH, SCHULER, *B.* **42**, 3398). — Krystalle (aus Alkohol + Wasser). Beginnt bei 135° zu sintern, schmilzt unscharf bei 146° bis 149° (korr.). Leicht löslich in absol. Alkohol, Methylalkohol, Essigester, Benzol und Aceton, schwer in Wasser, fast unlöslich in Petroläther.

Inakt. α-Ureido-β-methyl-n-valeriansäure-äthylester, Carbaminyl-dl-isoleucin-äthylester $C_9H_{18}O_3N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dl-Isoleucin-äthylester in salzsaurer Lösung mit Kaliumcyanat (BOUVEAULT, LOCQUIN, *C. r.* **141**, 116; *Bl.* [3] **35**, 967). — Krystalle. F: 81°. Schwer löslich in absol. Äther.

Glycyl-dl-isoleucin $C_8H_{16}O_3N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Chloracetyl-dl-isoleucin (s. o.) und 25 %igem wäßr. Ammoniak bei 37° (A., H., SCH., *B.* **42**, 3398). — Amorph. Bräunt sich bei 215°, sintert bei 219° und schmilzt gegen 242° (korr.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, Aceton, Methylalkohol und Essigester, unlöslich in Äther.

Inakt. Leucyl-isoleucin $C_{12}H_{24}O_3N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH[NH\cdot CO\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO_2H$. *B.* Aus inakt. [α-Brom-isocapronyl]-isoleucin (s. o.) und 25 %igem wäßr. Ammoniak im Brutschrank (A., H., SCH., *B.* **42**, 3399). — Krystallisiert aus Wasser in wasserhaltigen Blättchen oder Prismen. Wird bei 105° über Phosphorsäureanhydrid wasserfrei. Bräunt sich bei etwa 250°, schmilzt bei 262—263° (korr.). Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Essigester.

d) ***d-Alloisoleucin*** $C_6H_{13}O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. Diastereoisomer mit d-Isoleucin (S. 454) (F. EHRLICH, *B.* **40**, 2544). — *B.* Man behandelt d-Valeraldehyd (Bd. I, S. 682) in Äther mit Kaliumcyanid und Salzsäure, verdunstet die äther. Lösung im Vakuum, versetzt das zurückbleibende Öl mit 10 %igem alkoh. Ammoniak und verseift nach 3-tägigem Stehen das entstandene Aminonitril mit Salzsäure; in dem entstandenen Gemisch von d-Isoleucin und d-Alloisoleucin wird das erstere durch Vergärung mit Hefe in Gegenwart von Zucker zerstört (F. EHRLICH, *C.* **1905** II, 156; *B.* **40**, 2554, 2558). Beim Erhitzen des d-Isoleucins mit Barytwasser unter Druck auf 180°; aus dem erhaltenen Gemisch von d-Isoleucin und d-Alloisoleucin entfernt man das erstere durch Vergären mit Hefe in Gegenwart von Zucker (F. EHRLICH, *B.* **40**, 2553). — Blättchen oder Stäbchen.

Schmilzt im geschlossenen Capillarröhrchen bei 280—281° unter Schäumen. 1 Tl. löst sich in 34,2 Tln. Wasser von 20°. Verhält sich gegen andere Lösungsmittel wie d-Isoleucin. $[\alpha]_D^{20}$: —14,21° (in Wasser; p = 2,92), —36,80° (in 20%iger Salzsäure; p = 4,57). — Schmeckt süß. — Das Kupfersalz ist in Methylalkohol leicht löslich.

5. ***Aminoderivat der 2-Methyl-pentansäure-(5) oder der 3-Methyl-pentansäure*** $C_6H_{12}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

δ-Amino-β- oder γ-methyl-n-valeriansäure $C_6H_{13}O_2N = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $H_2N\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen des entsprechenden Anhydrids (Methylpiperidons; Syst. No. 3179) mit Salzsäure auf 150° (WALLACH, *A.* **312**, 185). — F: 133—135°.

6. ***Aminoderivate des 3-Methylsäure-pentans*** $C_6H_{12}O_2 = (C_2H_5)_2CH\ CO_2H$.

3-Amino-3-methylsäure-pentan, γ-Amino-pentan-γ-carbonsäure, α-Amino-diäthylessigsäure $C_6H_{13}O_2N = (C_2H_5)_2C(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Man setzt Diäthylketon in Methylalkohol mit einer wäßr. Lösung von KCN und NH_4Cl um und verseift das Reaktionsprodukt durch Kochen mit Salzsäure (ROSENMUND, *B.* **42**, 4473). Beim Kochen des (aus Diäthylketon und NH_4CN erhältlichen) α-Amino-diäthylessigsäure-nitrils (s. u.) mit Salzsäure (GULEWITSCH, WASMUS, *B.* **39**, 1191). Man setzt Diäthylketon-cyanhydrin (Bd. III, S. 339) mit alkoh. Ammoniak um und verseift das erhaltene rohe Nitril $(C_2H_5)_2C(NH_2)\cdot CN$ mit Salzsäure (TIEMANN, FRIEDLÄNDER, *B.* **14**, 1973). Aus Diäthyl-bromessigsäure (Bd. II, S. 334) in Äther mit methylalkoh. Ammoniak unter Kühlung (ROSENMUND, *B.* **42**, 4472). — Tafeln und Prismen (aus Wasser). Sublimiert beim langsamen Erhitzen, ohne zu schmelzen (T., F.). Sublimiert beim Erhitzen und schmilzt im geschlossenen Capillarrohr bei 309° (R.). Löslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (T., F.; R.). — Zerfällt beim raschen Erhitzen in ein Amin und CO_2 (T., F.). Läßt sich mit Alkohol und HCl nur schwer verestern (R.). — Schmeckt süß (G. W.).

$Cu(C_6H_{12}O_2N)_2$. Bläulich-violette Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich in Methylalkohol, sehr wenig in Alkohol (G., W.). — $AgC_6H_{12}O_2N$. Blättchen (T., F.).

$C_6H_{13}O_2N + HCl$. Prismen (T., F.).

α-Amino-diäthylessigsäure-äthylester $C_8H_{17}O_2N = (C_2H_5)_2C(NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Amino-diäthylessigsäure und Alkohol durch HCl (ROSENMUND, *B.* **42**, 4473). — Öl. Kp_{15}: 76—77°. Leicht löslich in Wasser; wird aus der Lösung durch starke Kalilauge abgeschieden.

α-Amino-diäthylessigsäure-nitril $C_6H_{12}N_2 = (C_2H_5)_2C(NH_2)\cdot CN$. *B.* Aus Diäthylketon und Ammoniumcyanid (GULEWITSCH, WASMUS, *B.* **39**, 1190). — Flüssig. Kp_{11}: 70,8° bis 71,7° (korr.). $D_4^{15,6}$: 0,8934. — $C_6H_{12}N_2 + HCl$. Krystallpulver. F: 110—113° (korr.). Leicht löslich in Wasser und absol. Alkohol, schwer in Aceton und Chloroform, unlöslich in absol. Äther, CS_2, Benzol und Petroläther.

α-Dimethylamino-diäthylessigsäure-nitril $C_8H_{16}N_2 = (C_2H_5)_2C[N(CH_3)_2]\cdot CN$. *B.* Bei der Einw. von Dimethylamin auf Diäthylketon-cyanhydrin (HENRY, *C.* **1899 I**, 195). — Kp_{764}: 176—177°.

α-[Chloracetyl-amino]-diäthylessigsäure $C_8H_{14}O_3NCl = (C_2H_5)_2C(NH\cdot CO\cdot CH_2Cl)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Amino-diäthylessigsäure und Chloracetylchlorid in n-Natronlauge (ROSENMUND, *B.* **42**, 4476). — Nadeln oder Prismen (aus Wasser). F: 190°. — Gibt mit konz. wäßr. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur α-[Glycyl-amino]-diäthylessigsäure. Gibt mit Alkohol und HCl einen öligen Äthylester, der beim Erhitzen mit methylalkoh. Ammoniak im Einschlußrohr auf 105° in $(C_2H_5)_2C{<}{CO\cdot NH \atop NH\cdot CO}{>}CH_2$ (Syst. No. 3587) übergeht.

α-[Glycyl-amino]-diäthylessigsäure $C_8H_{16}O_3N_2 = (C_2H_5)_2C(NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus [α-Chloracetyl-amino]-diäthylessigsäure und konz. wäßr. Ammoniak (R., *B.* **42**, 4476). — Schuppen (aus Wasser + Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 269° (Braunfärbung).

α-[Glycyl-amino]-diäthylessigsäure-äthylester $C_{10}H_{20}O_3N_2 = (C_2H_5)_2C(NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-[Chloracetyl-amino]-diäthylessigsäure-äthylester und methylalkoh. Ammoniak bei gewöhnlicher Temp. (R., *B.* **42**, 4478). — Nadeln. F: 202—210°. — Wird beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 100° verseift.

7. *Aminoderivate der 2.2-Dimethyl-butansäure-(1)* $C_6H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$.

4-Amino-2.2-dimethyl-butansäure, δ-Amino-β-methyl-butan-β-carbonsäure, γ-Amino-α.α-dimethyl-buttersäure $C_6H_{13}O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. Die freie Säure ist nicht beständig und geht sofort in β.β-Dimethyl-pyrrolidon (Syst. No. 3179) über (BLAISE, *C. r.* **128**, 678; *Bl.* [3] **21**, 545).

Äthylester $C_8H_{17}O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α.α-Dimethyl-β-cyan-propionsäure-äthylester (Bd. II, S. 663) durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (BLAISE, *C. r.* **128**, 678; *Bl.* [3] **21**, 543). Man setzt α.α-Dimethyl-glutarsäure-anhydrid in absol. Alkohol mit einer absol.-alkoh. Ammoniaklösung um, führt das erhaltene Ammoniumsalz der α.α-Dimethyl-glutaramidsäure mit Natriumäthylat in das entsprechende Natriumsalz über, behandelt dieses in wäßr. Lösung mit einer alkal. Bromlösung, säuert die Lösung mit Salzsäure an und verestert die erhaltene Säure mit Alkohol und Chlorwasserstoff (BL., *Bl.* [3] **21**, 630). — $C_8H_{17}O_2N + HCl$. Feine Nadeln. F: 112° (BL., *C. r.* **128**, 678; *Bl.* [3] **21**, 544). — $C_8H_{17}O_2N + HBr$. Prismen. F: 141° (BL., *C. r.* **128**, 678; *Bl.* [3] **21**, 544). — $2C_8H_{17}O_2N + H_2SO_4$. Alkoholhaltige Blättchen (aus absol. Alkohol + Äther). Verliert beim Liegen an der Luft den Alkohol und schmilzt dann bei 145° unter Zers. (BL., *C. r.* **128**, 678; *Bl.* [3] **21**, 544).

8. *Aminoderivat der 2.3-Dimethyl-butansäure* $C_6H_{12}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

2-Dimethylamino-2.3-dimethyl-butannitril-(1), α-Dimethylamino-α.β-dimethyl-buttersäure-nitril $C_8H_{16}N_2 = (CH_3)_2CH \cdot C(CH_3)[N(CH_3)_2] \cdot CN$. *B.* Bei der Einw. von Dimethylamin auf das α-Oxy-α.β-dimethyl-buttersäure-nitril (Bd. III, S. 341) (HENRY, *C.* **1899** I, 195). — Kp: 176—177°.

9. *Verbindungen, welche vielleicht als Aminoderivate von Monocarbonsäuren* $C_6H_{12}O_2$ *aufzufassen sind.*

Über eine **Verbindung** $C_6H_{13}O_2N$, in der vielleicht eine Aminocapronsäure vorliegt, s. bei N-Nitroso-α-pipecolin (Syst. No. 3040).

Über eine dem Lysin isomere **Verbindung** $C_6H_{14}O_2N_2$ aus Ricinussamen vgl. Syst. No. 4869.

7. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_7H_{14}O_2$.

1. *Aminoderivate der Heptansäure* $C_7H_{14}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CO_2H$.

2-Amino-heptansäure-(1), α-Amino-hexan-α-carbonsäure, α-Amino-önanthsäure $C_7H_{15}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Brom-önanthsäure (Bd. II, S. 341) und alkoh. Ammoniak bei 100° (HELMS, *B.* **8**, 1168). — Sechsseitige Tafeln oder ovale Blättchen. Unlöslich in absol. Alkohol und Äther, schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser und verd. Alkohol. — $Cu(C_7H_{14}O_2N)_2$. Dunkelblau, amorph. Fast unlöslich in Wasser, Ammoniak, Alkohol. — $C_7H_{15}O_2N + HCl$. Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

4-Amino-heptansäure, γ-Amino-hexan-α-carbonsäure, γ-Amino-önanthsäure (Coniinsäure) $C_7H_{15}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (optisch aktive Form). *B.* Durch Erhitzen der γ-[Carbäthoxy-amino]-önanthsäure (s. u.) mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° (SCHOTTEN, *B.* **15**, 1949). — Die freie Säure ist in Wasser leicht löslich und wird der wäßr. Lösung durch Äther nicht entzogen. Nicht giftig. — $C_7H_{15}O_2N + HCl$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. In wäßr. Lösung linksdrehend. Liefert mit $PtCl_4$ ein in Wasser sehr leicht lösliches Doppelsalz.

γ-[Carbäthoxy-amino]-önanthsäure $C_{10}H_{19}O_4N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man tröpfelt den aus d-Coniin und Chlorameisensäureäthylester erhältlichen Coniin-N-carbonsäureäthylester (Syst. No. 3043) in abgekühlte rauchende Salpetersäure; man läßt die Lösung kurze Zeit stehen und fällt dann die gebildete Säure durch Wasser (SCHOTTEN, *B.* **15**, 1948). — Öl. Leicht löslich in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar. Einbasisch; die Salze der schweren Metalle sind unlöslich und leicht zersetzbar. — Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure in CO_2, C_2H_5Cl und optisch aktive γ-Amino-önanthsäure.

7-Amino-heptansäure, ζ-Amino-hexan-α-carbonsäure, ζ-Amino-önanthsäure $C_7H_{15}O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CO_2H$. *B.* Man kocht die alkoh. Lösung des N-Benzoyl-

ε-jod-n-amylamins mit Natrium-Malonsäurediäthylester und erhitzt den hierbei erhaltenen öligen Ester $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot[CH_2]_4\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 160—170° (v. BRAUN, *B.* **40**, 1840). Durch 4-stdg. Kochen von 5 g [ε-Phthalimido-n-amyl]-malonsäure-diäthylester (erhalten aus ε-Brom-amyl-phthalimid und Natriummalonester) mit 25 ccm Bromwasserstoffsäure (D: 1,48) (MANASSE, *B.* **35**, 1369). Das Anhydrid (vgl. unten) entsteht durch Erhitzen von Suberonoxim mit Schwefelsäure; man spaltet dasselbe durch Erhitzen mit Salzsäure auf (WALLACH, *A.* **312**, 205). — Krystalle (aus wenig Methylalkohol + Ligroin oder aus Wasser); F: 186—187° (M.; W.). Sehr leicht löslich in Wasser und verd. Alkohol; unlöslich in absol. Alkohol und Äther (M.). — Wird bei Gegenwart von überschüssigem Alkali durch $KMnO_4$ schon in der Kälte zu Pimelinsäure oxydiert (WALLACH, *A.* **343**, 44; vgl. *A.* **312**, 209). Liefert mit salpetriger Säure Hepten-(1)-säure-(7) (W., *A.* **312**, 205). Die wäßr. Lösung gibt mit $FeCl_3$ eine blutrote, auf Zusatz von Mineralsäuren verschwindende Färbung (M.).

Anhydrid, Suberonisoxim $C_7H_{13}ON = \underline{HN\cdot CH_2\cdot[CH_2]_5\cdot CO}$, s. Syst. No. 3179.

Polymeres Suberonisoxim (?) $(C_7H_{13}ON)_x$. *B.* Durch Erhitzen von ζ-Amino-önanthsäure im Vakuum auf 190° (MANASSE, *B.* **35**, 1370). — Amorphe Masse. F: 212° bis 213°. Unlöslich in Wasser.

ζ-Äthylamino-önanthsäure $C_9H_{19}O_2N = C_2H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot[CH_2]_5\cdot CO_2H$. *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen der aus Äthyl-[ε-brom-n-amyl]-cyanamid und Natriummalonester in alkoh. Lösung entstehenden Verbindung $C_2H_5\cdot N(CN)\cdot CH_2\cdot[CH_2]_4\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ mit der 5-fachen Menge rauchender Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure auf 180° (v. BRAUN, *B.* **42**, 2054). — Hält hartnäckig Wasser zurück, das durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther größtenteils entfernt wird; der Rest wird bei 105° abgegeben. Schmilzt wasserfrei bei 129—130°. Bei langem Erwärmen scheint Anhydrisierung stattzufinden. — Chloroplatinat. Schmilzt bei 117° nach vorherigem Erweichen. Sehr leicht löslich in Wasser.

2. ***Aminoderivate der 2-Methyl-hexansäure-(1)*** $C_7H_{14}O_2 = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

2-Amino-2-methyl-hexansäure-(1), β-Amino-hexan-β-carbonsäure, α-Amino-α-methyl-n-capronsäure $C_7H_{15}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot C(CH_3)(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht aus Methyl-butyl-keton und Ammoniumcyanid; man verseift durch Kochen mit Salzsäure (GULEWITSCH, WASMUS, *B.* **39**, 1192). — $Cu(C_7H_{14}O_2N)_2 + 2H_2O$. Blaue Nadeln und Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, Alkohol und Methylalkohol.

Nitril $C_7H_{14}N_2 = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot C(CH_3)(NH_2)\cdot CN$. *B.* siehe im vorstehenden Artikel. — Flüssig. Kp_{10}: 86—88° (korr.); schwer löslich in Wasser (G., W., *B.* **39**, 1191). — $C_7H_{14}N_2 + HCl$. Krystallpulver. Schmilzt sehr unscharf bei 90—93° (korr.) zu einer trüben halbflüssigen Masse. Leicht löslich in Wasser, absol. Alkohol und Chloroform, schwer in Aceton, sehr wenig in Benzol, unlöslich in absol. Äther, CS_2 und Petroläther.

3. ***Aminoderivat der 2-Methyl-hexansäure-(6)*** $C_7H_{14}O_2 = CH_3\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

1-Amino-2-methyl-hexansäure, ε-Amino-δ-methyl-pentan-α-carbonsäure, ε-Amino-δ-methyl-n-capronsäure $C_7H_{15}O_2N = H_2N\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem zugehörigen Lactam $C_7H_{13}ON$ (Syst. No. 3179) durch Erhitzen mit Salzsäure (WALLACH, *A.* **312**, 195; **346**, 256). — Krystalle. F: 145—147°.

4. ***Aminoderivat der 3-Methyl-hexansäure-(1)*** $C_7H_{14}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

6-Amino-3-methyl-hexansäure, ε-Amino-β-methyl-pentan-α-carbonsäure, ε-Amino-β-methyl-n-capronsäure $C_7H_{15}O_2N = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem zugehörigen Lactam $C_7H_{13}ON$ (Syst. No. 3179) durch Erhitzen mit Salzsäure (WALLACH, *A.* **312**, 195; **346**, 254). — Krystalle. F: 187—188°.

5. ***Aminoderivat des 3-Methylsäure-hexans*** $C_7H_{14}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_3$.

6-Amino-3-methylsäure-hexan, ζ-Amino-hexan-γ-carbonsäure, δ-Amino-α-äthyl-n-valeriansäure $C_7H_{15}O_2N = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Bei 4-stdg. Erhitzen von 8 g Äthyl-[γ-phthalimido-propyl]-malonsäurediäthylester mit 40 g Salzsäure (D: 1,13) auf 160° (ASCHAN, *B.* **23**, 3693). — Krystalle (aus siedendem Wasser). Schmilzt unter Schäumen bei 200—200,5°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. — $2C_7H_{15}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

6. ***Aminoderivate der 2.4-Dimethyl-pentansäure*** $C_7H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

2-Amino-2.4-dimethyl-pentansäure-(1), β-Amino-δ-methyl-pentan-β-carbonsäure, α-Amino-α.γ-dimethyl-n-valeriansäure $C_7H_{15}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht aus Methylisobutylketon und Ammoniumcyanid; man verseift durch Kochen mit Salzsäure (GULEWITSCH, WASMUS, *B.* **39**, 1193). — $Cu(C_7H_{14}O_2N)_2$. Hellblaue Blättchen. Sehr wenig löslich in Alkohol und Methylalkohol, schwer in kaltem Wasser.

Nitril $C_7H_{14}N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(NH_2)\cdot CN$. *B.* siehe im vorstehenden Artikel. — Flüssig. $Kp_{11,5}$: 77—79° (korr.); mischt sich schwer mit Wasser (G., W., *B.* **39**, 1192). — Wird durch Natrium und Alkohol zu NH_3 und 4-Amino-2-methyl-pentan reduziert. — $C_7H_{14}N_2 + HCl$. Krystallpulver. Schmilzt bei 83—85° (korr.) zu einer trüben halbfesten Masse. Leicht löslich in Wasser, absol. Alkohol und Chloroform, sehr wenig in Benzol, unlöslich in absol. Äther, CS_2 und Petroläther.

7. ***Aminoderivat der 2.2.3-Trimethyl-butansäure-(4)*** $C_7H_{14}O_2 = (CH_3)_3C\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

3-Amino-2.2.3-trimethyl-butannitril-(4), α-Amino-α.β.β-trimethyl-buttersäure-nitril $C_7H_{14}N_2 = (CH_3)_3C\cdot C(CH_3)(NH_2)\cdot CN$. *B.* Aus Pinakolin und Ammoniumcyanid (GU., W., *B.* **39**, 1193). — $C_7H_{14}N_2 + HCl$. Schmilzt bei 155—156° (korr.) unter Zers. zu einer trüben Flüssigkeit.

8. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_8H_{16}O_2$.

1. ***Aminoderivate der Octansäure*** $C_8H_{16}O_2 = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CO_2H$.

2-Amino-octansäure-(1), α-Amino-heptan-α-carbonsäure, α-Amino-caprylsäure $C_8H_{17}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Man läßt ein Gemisch gleicher Volume Önanthol-Ammoniak und wasserfreier Blausäure 18 Stdn. stehen, kocht 18 Stdn. mit überschüssiger 10%iger Salzsäure, dampft auf $^1/_3$ ein und fällt mit NH_3 (ERLENMEYER, SIGEL, *A.* **176**, 344). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus heißem Wasser). Verflüchtigt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in 150—160 Tln. siedendem Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol und Äther. — Die Verbindungen mit Säuren werden durch H_2O zerlegt. — $Cu(C_8H_{16}O_2N)_2$. Blaue Krystalle. — $C_8H_{17}O_2N + HCl$. Nadeln. — $C_8H_{17}O_2N + HNO_3$. Triklin mit monoklinem Habitus (HAUSHOFER, *A.* **176**, 346). — $2C_8H_{17}O_2N + H_2SO_4$. Vierseitige Tafeln. Wird äußerst leicht von Wasser zersetzt.

α-Amino-caprylsäure-amid $C_8H_{18}ON_2 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht durch Einleiten von HCl in eine wäßr. Lösung des α-Amino-caprylsäure-nitrils (s. u.) ohne Kühlung; es wird mit NH_3 zerlegt (E., S., *A.* **177**, 128). — Krystallinisch. Reagiert stark alkalisch, zieht CO_2 aus der Luft an. — Zerfällt beim Kochen mit verd. Salzsäure in Aminocaprylsäure und NH_4Cl. Aus der Lösung des salzsauren Salzes fällt $NaHCO_3$ das Salz $C_6H_{13}\cdot CH(CO\cdot NH_2)\cdot NH\cdot CO_2H + H_2N\cdot CH(CO\cdot NH_2)\cdot C_6H_{13}$ (s. bei α-[Carboxyamino]-caprylsäure-amid, S. 462). — $C_8H_{18}ON_2 + HCl$. Flache Säulen. — $2C_8H_{18}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Vierseitige Tafeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

α-Amino-caprylsäure-nitril $C_8H_{16}N_2 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(NH_2)\cdot CN$. *B.* Entsteht neben α.α'-Imino-dicaprylsäure-dinitril aus Önanthol-Ammoniak und HCN; man extrahiert mit 5%iger Salzsäure, wobei das Iminodinitril zurückbleibt, und neutralisiert mit NH_3 (ERLENMEYER, SIGEL, *A.* **177**, 125). — Eigentümlich riechendes Öl. Wird bei —5° bis —6° fest, bei 0° wieder flüssig. In Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Äther in jedem Verhältnis löslich. Löst sich leicht in sehr verdünnter Salzsäure. — Beim Erwärmen mit konz. Salzsäure auf 70—80° geht es in Aminocaprylsäureamid und beim Kochen damit in freie Aminocaprylsäure über. Zerfällt beim Aufbewahren in NH_3 und Imino-dicaprylsäure-dinitril. — $C_8H_{16}N_2 + HCl$. Sechsseitige Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in absol. Äther. — $2C_8H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

α-Äthylamino-caprylsäure-nitril $C_{10}H_{20}N_2 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(NH\cdot C_2H_5)\cdot CN$. *B.* Das aus Önanthol, Natriumdisulfitlösung und Äthylamin entstehende Produkt behandelt man mit KCN (KNOEVENAGEL, MERCKLIN, *B.* **37**, 4094). — Wasserhelles Öl. Kp_{12}: 122°.

α-Diäthylamino-caprylsäure-nitril $C_{12}H_{24}N_2 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH[N(C_2H_5)_2]\cdot CN$. *B.* Das aus Önanthol, Natriumdisulfitlösung und Diäthylamin entstehende Prod. behandelt man mit KCN (KN., M., *B.* **37**, 4090). — Öl. Kp_{11}: 125—126°.

α-[Carboxy-amino]-caprylsäure-amid $C_9H_{18}O_3N_2$ = $CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(NH\cdot CO_2H)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Das Salz $C_6H_{13}\cdot CH(CO\cdot NH_2)\cdot NH\cdot CO_2H + H_2N\cdot CH(CO\cdot NH_2)\cdot C_6H_{13}$ entsteht, wenn man Kohlendioxyd in eine wäßr. Lösung von α-Amino-caprylsäure-amid leitet, oder wenn man gesättigte wäßr. Lösungen von salzsaurem α-Amino-caprylsäure-amid und Natriumdicarbonat vermischt (ERLENMEYER, SIGEL, *A.* 177, 130). — Das Salz $C_6H_{13}\cdot CH(CO\cdot NH_2)\cdot NH\cdot CO_2H + H_2N\cdot CH(CO\cdot NH_2)\cdot C_6H_{13}$ ist krystallinisch.

α.α′-Imino-dicaprylsäure, Di-n-heptyl-amin-α.α′-dicarbonsäure $C_{16}H_{31}O_4N$ = $CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Aus dem zugehörigen Dinitril (s. u.) und rauchender Salzsäure bei 100°, neben Iminodicaprylsäure-imid (Syst. No. 3587); aus dem Gemisch wird die Iminosäure durch Soda ausgezogen (E., S., *A.* 177, 136). — Krystallpulver. Erweicht bei 180°, schmilzt bei 210—215° unter Zers. Unlöslich in Äther, fast unlöslich in kaltem, etwas löslich in heißem Wasser und Alkohol. Kochende 20%ige Salzsäure löst allmählich ohne Zers. unter Bildung eines Hydrochlorids; mit rauchender Salzsäure entstehen bei 180° Aminocaprylsäure und Önanthol. — $Ca(C_{16}H_{30}O_4N)_2$. Krystalle.

α.α′-Imino-dicaprylsäure-dinitril $C_{16}H_{29}N_3 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(CN)\cdot NH\cdot CH(CN)\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Neben α-Amino-caprylsäure-nitril (S. 461) aus Önanthol-Ammoniak und Blausäure (ERLENMEYER, SIGEL, *A.* 177, 134). — Öl. Erstarrt bei 5—6° krystallinisch. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — Zerfällt beim Kochen mit $AgNO_3$ in Önanthol und AgCN, beim Kochen mit 20%iger Salzsäure in Aminocaprylsäure, Önanthol, Blausäure und Ameisensäure. — $C_{16}H_{29}N_3 + HCl$. Krystalle. Löslich in Alkohol. Wird durch Wasser in seine Bestandteile zerlegt.

5-Amino-octansäure-(1), δ-Amino-heptan-α-carbonsäure, δ-Amino-caprylsäure (Homoconiinsäure) $C_8H_{17}O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei 4—5-stdg. Erhitzen der durch Oxydation von Benzoylconiin entstehenden δ-Benzoylamino-caprylsäure (Benzoylhomoconiinsäure, Syst. No. 920) mit konz. Salzsäure auf 170—180° (BAUM, *B.* 19, 502). — Nadeln. Schmilzt bei 158°, dabei in das Anhydrid $C_8H_{15}ON$ (Syst. No. 3179) übergehend. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Wird von absol. Alkohol in das Anhydrid umgewandelt. — Nicht giftig. — $2C_8H_{17}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

8-Amino-octansäure, η-Amino-heptan-α-carbonsäure, η-Amino-caprylsäure $C_8H_{17}O_2N = H_2N\cdot CH_2\cdot[CH_2]_6\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen bei 8-stdg. Erhitzen der Octadecanol-(12)-oxim-(9)-säure-(1) (Bd. III, S. 876) mit rauchender Salzsäure auf 190° (GOLDSOBEL, *B.* 27, 3128). Entsteht neben anderen Verbindungen aus dem Produkt, welches beim Stehen des Oxims der Octadecanon-(9)-säure-(1) (Bd. III, S. 724) mit konz. Schwefelsäure gebildet wird, bei 3-stdg. Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 180° (BEHREND, *B.* 29, 808). — F: 172° (G.). Sehr leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, ziemlich schwer in kaltem Wasser (G.). — $AgC_8H_{16}O_2N$ (bei 100°) (G.). — $2C_8H_{17}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Gelber krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser (G.).

2. *Aminoderivate des 4-Methylsäure-heptans* $C_8H_{16}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$.

1-Amino-4-methylsäure-heptan, α-Amino-heptan-δ-carbonsäure, δ-Amino-α-propyl-n-valeriansäure $C_8H_{17}O_2N = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Bei 4-stdg. Erhitzen von 5 g Propyl-[γ-phthalimido-propyl]-malonsäurediäthylester mit 25 g Salzsäure (D: 1,13) auf 190° (ASCHAN, *B.* 23, 3699). — Monokline (TENNE, *B.* 23, 3700) Krystalle (aus Ätheralkohol). Schmilzt unter Schäumen bei 186°. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, Äther, Ligroin und Benzol. — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Wasserabspaltung in Propylpiperidon $\begin{matrix} H_2C\cdot CH(C_3H_7)\cdot CO \\ H_2C\cdot CH_2 \text{——} NH \end{matrix}$ (Syst. No. 3179) über. — $2C_8H_{17}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbliche dünne Blättchen. Schmilzt unter Zers. bei 206—209°. Schwer löslich in Wasser.

1.7-Diamino-4-methylsäure-heptan, α.η-Diamino-heptan-δ-carbonsäure, Bis-[γ-amino-propyl]-essigsäure $C_8H_{18}O_2N_2 = (H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2)_2CH\cdot CO_2H$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht bei 3-stdg. Erhitzen von 5 g Bis-[γ-phthalimido-propyl]-malonsäurediäthylester mit 25 g 26%iger Salzsäure auf 180°; man zersetzt es durch die berechnete Menge Silberoxyd (REISSERT, *B.* 26, 2142). — Sirup. Äußerst löslich in Wasser. Siedet im Vakuum unzersetzt. Siedet an der Luft unter Bildung von 1.8-Naphthyridin-oktahydrid

$\begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot NH\cdot C:N\text{——}CH_2 \end{matrix}$ (Syst. No. 3468). Bei der Destillation des Carbonates entsteht γ-Amino-propyl-piperidon $\begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2 \\ H_2C\cdot NH\cdot CO \end{matrix}$ (Syst. No. 3427) (R., *B.* **27**, 980). — $C_8H_{18}O_2N_2 + 2\,HCl$ (über $CaCl_2$). Zerfließliche Krystallmasse.

9. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_9H_{18}O_2$.

1. *Aminoderivat der Nonansäure* $C_9H_{18}O_2 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$.

9-Amino-nonansäure, ϑ-Amino-octan-α-carbonsäure, ϑ-Amino-pelargonsäure $C_9H_{19}O_2N = H_2N\cdot CH_2\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen der aus dem Oxim der ι-Keto-stearinsäure (Bd. III, S. 725) durch BECKMANNsche Umlagerung mittels konz. Schwefelsäure entstehenden (nicht isolierten) 9-Nonanoylamino-nonansäure $CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$ mit rauchender Salzsäure auf 180—200° (BARUCH, *B.* **27**, 175). — $C_9H_{19}O_2N + HCl$. Krystalle (aus Aceton). F: 115—118°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

2. *Aminoderivate der 2-Methyl-octansäure-(1)* $C_9H_{18}O_2 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

2-Amino-2-methyl-octansäure-(1), β-Amino-octan-β-carbonsäure, α-Amino-α-methyl-caprylsäure $C_9H_{19}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot C(CH_3)(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht aus Methylhexylketon und Ammoniumcyanid; man verseift durch Kochen mit Salzsäure (GULEWITSCH, WASMUS, *B.* **39**, 1194). — Zu Rosetten vereinigte, sich fettig anfühlende Blättchen. Sublimiert, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, sehr wenig in kaltem Wasser.

Nitril $C_9H_{18}N_2 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot C(CH_3)(NH_2)\cdot CN$. *B.* siehe im vorstehenden Artikel. — $C_9H_{18}N_2 + HCl$. Schmilzt unscharf bei 104—106° (korr.) zu einer trüben halbflüssigen Masse (G., W., *B.* **39**, 1194).

3. *Aminoderivat der 4.4-Dimethyl-heptansäure* $C_9H_{18}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder der *2.4.4-Trimethyl-hexansäure-(1)* $C_9H_{18}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

6-Amino-4.4-dimethyl-heptansäure-(1) $C_9H_{19}O_2N = CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder **6-Amino-2.4.4-trimethyl-hexansäure** $C_9H_{19}O_2N = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Das zugehörige Lactam (F: 115—116°) (Syst. No. 3179) entsteht (neben einem isomeren Lactam) aus dem Oxim des 1.1.3-Trimethyl-cyclohexanons-(4) mit Schwefelsäure; man spaltet das Lactam durch Erhitzen mit 3 Tln. 20%iger Salzsäure auf 150° (WALLACH, SCHEUNERT, *A.* **324**, 108). — Farblose Krystallkrusten (aus verd. Alkohol). F: 160—161°.

10. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_{10}H_{20}O_2$.

1. *Aminoderivate der Decansäure* $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2H$.

10-Amino-decansäure, ι-Amino-nonan-α-carbonsäure, ι-Amino-caprinsäure $C_{10}H_{21}O_2N = H_2N\cdot CH_2\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2H$. *B.* Durch die Synthese: $HO_2C\cdot[CH_2]_9\cdot CO_2H \rightarrow H_2N\cdot CO\cdot[CH_2]_9\cdot CO_2H \rightarrow H_2N\cdot CH_2\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2H$ (BLAISE, HOUILLON, *C. r.* **143**, 362). — F: 187—188°. Leicht löslich in siedendem, sehr wenig in kaltem Wasser. — Hydrochlorid. Krystalle (aus Wasser).

x-Amino-decansäure, x-Amino-caprinsäure $C_{10}H_{21}O_2N$. Zur Konstitution vgl. BLAISE, HOUILLON, *C. r.* **143**, 362. — *B.* Durch 10-stdg. Erhitzen von x-Benzoylamino-caprinsäure mit konz. Salzsäure auf 110—120° (KRAFFT, *B.* **39**, 2197). — Schmilzt gegen 164° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol, unlöslich in Äther. — Hydrochlorid. Zerfließliche Krystalle. — $2\,C_{10}H_{21}O_2N + 2\,HCl + PtCl_4$. Krystalle.

2. *Aminoderivate der 2.6-Dimethyl-octansäure-(8)* $C_{10}H_{20}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

3-Amino-2.6-dimethyl-octansäure-(8), ε-Amino-β.ζ-dimethyl-heptan-α-carbonsäure, ε-Amino-β.ζ-dimethyl-caprylsäure $C_{10}H_{21}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (optisch aktive Form). *B.* Das zugehörige Lactam (Syst. No. 3179) entsteht beim Erwärmen von Menthonoxim mit Schwefelsäure; man spaltet dasselbe durch Erhitzen mit Salzsäure auf (WALLACH, *A.* **312**, 197). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei 194—195° unter Bildung des Lactams. Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol

und Äther. Liefert bei der Einw. von salpetriger Säure Menthonensäure. — Hydrochlorid. In wäßr. Lösung linksdrehend.

Äthylester $C_{12}H_{25}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure und Alkohol durch HCl (WALLACH, *A.* **312**, 198). — Dickes Öl. Kp_{12}: 136—137°. — Wird beim Stehen an der Luft, wahrscheinlich unter Aufnahme von CO_2, allmählich fest und schmilzt dann bei 50—53°.

ε-Dimethylamino-β.ζ-dimethyl-caprylsäure-hydroxymethylat, Ammoniumbase des ε-Dimethylamino-β.ζ-dimethyl-caprylsäure-methylbetains $C_{13}H_{29}O_3N = (CH_3)_2CH\cdot CH[N(CH_3)_3\cdot OH]\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das entsprechende Betain (s. u.) wird erhalten, wenn man das aus ε-Amino-β.ζ-dimethyl-caprylsäure-äthylester mit CH_3I entstehende quartäre Jodid (s. u.) in das Chlorid überführt, dieses mit feuchtem Silberoxyd behandelt und die entstandene Ammoniumbase erhitzt (WALLACH, KÖSCH, *C.* **1902** I, 1295; vgl. WALL., Terpene und Campher, 2. Aufl. [Leipzig 1914], S. 384). — Chlorid. *B.* Aus dem Betain $C_{13}H_{27}O_2N$ (s. u.) und HCl. F: 191—192°.

Anhydrid, ε-Dimethylamino-β.ζ-dimethyl-caprylsäure-methylbetain $C_{13}H_{27}O_2N$
$= (CH_3)_2CH\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO$
$N(CH_3)_3$ ——————— O . *B.* siehe im vorstehenden Artikel.

ε-Dimethylamino-β.ζ-dimethyl-caprylsäure-äthylester-jodmethylat $C_{15}H_{32}O_2NI = (CH_3)_2CH\cdot CH[N(CH_3)_3I]\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von CH_3I auf ε-Amino-β.ζ-dimethyl-caprylsäure-äthylester (WALLACH, KÖSCH, *C.* **1902** I, 1295). — F: 117°.

3. ***Aminoderivate der 3-Methoäthyl-heptansäure-(1)*** $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

6-Amino-3-methoäthyl-heptansäure-(1), ε-Amino-β-isopropyl-hexan-α-carbonsäure, ε-Amino-β-isopropyl-önanthsäure $C_{10}H_{21}O_2N = CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. WALLACH, *A.* **323**, 324. — *B.* Das zugehörige Lactam $C_{10}H_{19}ON$ (Syst. No. 3179) entsteht beim Erwärmen von Tetrahydrocarvonoxim mit einem Gemisch von 1 Vol. Eisessig und 2 Vol. konz. Schwefelsäure; man spaltet es durch Erhitzen mit Salzsäure auf (WALLACH, *A.* **312**, 203). — Durchsichtige Krystalle (aus Wasser). F: 201—202°. Schwer löslich in kaltem, langsam in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (W., *A.* **312**, 203). Liefert bei Einw. von salpetriger Säure 3-Methoäthyl-heptanol-(6)-säure-(1) (Bd. III, S. 358) und deren Lacton, außerdem 3-Methoäthyl-hepten-(5)-säure-(1) (Bd. II, S. 457) (W., *A.* **323**, 328). — Hydrochlorid. Krystalle. Löslich in Alkohol (W., *A.* **323**, 325).

ε-Amino-β-isopropyl-önanthsäure-methylester $C_{11}H_{23}O_2N = CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von ε-Amino-β-isopropyl-önanthsäure mit methylalkoholischer Salzsäure (WALLACH, *A.* **323**, 326). — Kp_{18}: 133—134°.

ε-Amino-β-isopropyl-önanthsäure-äthylester $C_{12}H_{25}O_2N = CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von ε-Amino-β-isopropyl-önanthsäure mit alkoh. Salzsäure (WALLACH, *A.* **323**, 325). — Wasserhelle geruchlose Flüssigkeit. Kp_{20}: 149°. — Liefert mit $NaNO_2$ in essigsaurer Lösung 3-Methoäthyl-heptanol-(6)-säure-(1)-äthylester und 3-Methoäthyl-hepten-(5)-säure-(1)-äthylester.

ε-Dimethylamino-β-isopropyl-önanthsäure-hydroxymethylat, Ammoniumbase des ε-Dimethylamino-β-isopropyl-önanthsäure-methylbetains $C_{13}H_{29}O_3N = CH_3\cdot CH[N(CH_3)_3\cdot OH]\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das entsprechende Betain (s. u.) entsteht, wenn man das Jodmethylat des ε-Dimethylamino-β-isopropyl-önanthsäure-äthylesters mit feuchtem Silberoxyd umsetzt und die Lösung der entstandenen Ammoniumbase eindampft (WALLACH, *A.* **323**, 328). — Chlorid. Nicht krystallisierbar, hygroskopisch. — $2C_{13}H_{28}O_2N\cdot Cl + PtCl_4$.

Anhydrid, ε-Dimethylamino-β-isopropyl-önanthsäure-methylbetain $C_{13}H_{27}O_2N =$
$CH_3\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO$
$N(CH_3)_3$ ——————————— O . *B.* siehe im vorstehenden Artikel. — Gelbliche, harte, hygroskopische Masse (WALLACH, *A.* **323**, 328).

ε-Dimethylamino-β-isopropyl-önanthsäure-äthylester-hydroxymethylat $C_{15}H_{33}O_3N = CH_3\cdot CH[N(CH_3)_3\cdot OH]\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Das Jodid entsteht aus ε-Amino-β-isopropyl-önanthsäure-äthylester und überschüssigem Methyljodid (WALLACH, *A.* **323**, 327). — Salze. Chlorid. *B.* Aus dem Jodid mit AgCl. Sehr hygroskopisch. — $C_{15}H_{32}O_2N\cdot I$. Gelb, krystallinisch. — $2C_{15}H_{32}O_2N\cdot Cl + PtCl_4$.

11. Aminoderivate der Tridecansäure $C_{13}H_{26}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2H$.

13-Amino-tridecansäure $C_{13}H_{27}O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2H$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim 3—4-stdg. Erhitzen der 13-Pelargonylamino-tridecansäure (s. u.) mit rauchender Salzsäure auf 230—250°; mit Ag_2O erhält man daraus das Silbersalz, mit H_2S aus letzterem die freie Säure (BARUCH, *B.* **26**, 1870). — Krystallpulver. F: 163°. Ziemlich löslich in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser und Alkohol. — $AgC_{13}H_{26}O_2N$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser. — $C_{13}H_{27}O_2N + HCl$. Krystallinisch. F: 132°. Ziemlich löslich in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser. — $2C_{13}H_{27}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Gelber krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in kaltem Wasser.

13-Amino-tridecansäure-äthylester $C_{15}H_{31}O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von HCl in eine alkoh. Lösung des Hydrochlorids der Säure (BARUCH, *B.* **26**, 1871). — Krystalle (aus wäßr. Alkohol). F: 73°. — $C_{15}H_{31}O_2N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 145°. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Schmeckt intensiv bitter.

13-Pelargonylamino-tridecansäure $C_{22}H_{43}O_3N = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2H$. *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen von 1 Tl. des Oxims der ν-Keto-behensäure (Bd. III, S. 726) mit 5 Tln. konz. Schwefelsäure auf 100° (HOLT, BARUCH, *B.* **26**, 841). — Krystalle (aus Alkohol). F: 84—85°. Schwer löslich in Alkohol, Eisessig, warmem Äther und Aceton, leicht in Chloroform.

13-Pelargonylamino-tridecansäure-äthylester $C_{24}H_{47}O_3N = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von HCl in eine absol.-alkoh. Lösung der 13-[Pelargonylamino]-tridecansäure oder beim Eintragen einer konz.-schwefelsauren Lösung des Oxims der ν-Keto-behensäure in absol. Alkohol (HOLT, BARUCH, *B.* **26**, 842). — F: 54°. Leicht löslich in Aceton, sehr leicht in Alkohol und Eisessig, äußerst leicht in Chloroform.

12. Aminoderivat der Tetradecansäure $C_{14}H_{28}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2H$.

2-Amino-tetradecansäure-(1), α-Amino-myristinsäure $C_{14}H_{29}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_{11} \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Bei 5—6-stdg. Erhitzen von α-Brom-myristinsäure (Bd. II, S. 368) mit überschüssigem alkoh. Ammoniak auf 100° (HELL, TWERDOMEDOW, *B.* **22**, 1747). — Krystallpulver (aus heißem Eisessig). F: 253°. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Ligroin, Benzol und verd. Säuren.

13. Aminoderivate der Hexadecansäure $C_{16}H_{32}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CO_2H$.

2-Amino-hexadecansäure-(1), α-Amino-palmitinsäure $C_{16}H_{33}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_{13} \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Brom-palmitinsäure und alkoh. Ammoniak bei 130—140° (HELL, JORDANOW, *B.* **24**, 291). — Krystallpulver (aus heißem Eisessig). Unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol usw., schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Eisessig. — Gibt beim Kochen mit Acetylchlorid eine amorphe, in Äther und Alkohol lösliche Acetylverbindung.

α-Guanidino-palmitinsäure $C_{17}H_{35}O_2N_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_{13} \cdot CH[NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2] \cdot CO_2H$. *B.* Durch 8-stdg. Erhitzen von α-Brom-palmitinsäure mit wäßr. Guanidinlösung und Alkohol im geschlossenen Rohr auf 100° (RAMSAY, *B.* **41**, 4391). — Achteckige Krystalle (aus heißem Methylalkohol). Sintert, rasch erhitzt, gegen 170° (korr.), schmilzt unter Schäumen gegen 173° (korr.). Sehr wenig löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser, Äther, Aceton. Löslich in Alkalien und konz. Säuren. — $2C_{17}H_{35}O_2N_3 + HCl$. Achteckige Krystalle (aus Methylalkohol), zersetzt sich gegen 132—134° (korr.). — $2C_{17}H_{35}O_2N_3 + HNO_3$. Nadeln (aus Methylalkohol). F: 155—156° (korr.) (Zers.).

14. Aminoderivate der Octadecansäure $C_{18}H_{36}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{16} \cdot CO_2H$.

2-Amino-octadecansäure-(1), α-Amino-stearinsäure $C_{18}H_{37}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Bei 7—8-stdg. Erhitzen von α-Brom-stearinsäure mit alkoh. Ammoniak auf 135—140° (HELL, SADOMSKY, *B.* **24**, 2395). — Krystallpulver (aus Eisessig). F: 221—222°. Leicht löslich in heißem Eisessig, unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol usw.

α-Amino-stearinsäure-methylester $C_{19}H_{39}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus α-Amino-stearinsäure und Methylalkohol durch HCl (E. FISCHER, KROPP, *A.* **362**, 339). — $C_{19}H_{39}O_2N + HCl$. Nadeln (aus Essigester). F: 112° (korr.). Schwer löslich in Äther und Petroläther, ziemlich leicht in heißem Benzol und heißem Wasser, weniger in heißem Aceton, sehr leicht in heißem Alkohol.

α-Amino-stearinsäure-äthylester $C_{20}H_{41}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus α-Amino-stearinsäure und absol. Alkohol durch HCl (E. F., K., *A.* **362**, 340). — $C_{20}H_{41}O_2N + HCl$. Nädelchen (aus Essigester). Sintert gegen 86° und ist

bei 89° (korr.) völlig geschmolzen. Leicht löslich in heißem Benzol und warmem Alkohol, ziemlich leicht in heißem Aceton, löslich in heißem Wasser, sehr wenig löslich in Äther und Petroläther.

α-[Chloracetyl-amino]-stearinsäure $C_{20}H_{38}O_3NCl = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2Cl) \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-[Chloracetyl-amino]-stearinsäure-methylester mit wäßr.-alkoh. Natronlauge (E. F., K., *A.* **362**, 343). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). Sintert bei 103°, ist bei 107° (korr.) völlig geschmolzen. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Petroläther, leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Eisessig und Chloroform.

α-[Chloracetyl-amino]-stearinsäure-methylester $C_{21}H_{40}O_3NCl = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2Cl) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man führt salzsauren α-Amino-stearinsäure-methylester mit Natriummethylat in den freien Ester über und setzt diesen mit Chloracetylchlorid in Chloroform um (E. F., K., *A.* **362**, 341). — Nadeln (aus Petroläther). F: 78° (korr.). Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln.

α-[Chloracetyl-amino]-stearinsäure-äthylester $C_{22}H_{42}O_3NCl = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2Cl) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Amino-stearinsäure-äthylester und Chloracetylchlorid in Chloroform (E. F., K., *A.* **362**, 342). — Nadeln (aus Petroläther). F: 68° (korr.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

α-[Glycylamino]-stearinsäure $C_{20}H_{40}O_3N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-[Chloracetyl-amino]-stearinsäure und bei 0° gesättigtem alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 100° (E. F., K., *A.* **362**, 344). — Stäbchen (aus Eisessig + Äther). Bräunt sich gegen 200°, schmilzt gegen 218° (korr.) zu einer dunklen Flüssigkeit. Sehr wenig löslich außer in Eisessig. Löslich in warmer alkoh. Natronlauge; löslich in heißer sehr verd. Salzsäure, schwerer löslich in starker Salzsäure.

15. Aminoderivate der Eikosansäure $C_{20}H_{40}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{18} \cdot CO_2H$.

2-Amino-eikosansäure-(1), α-Amino-arachinsäure $C_{20}H_{41}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_{17} \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen von α-Brom-arachinsäure mit überschüssigem konz. alkoh. Ammoniak auf 140° (BACZEWSKI, *M.* **17**, 539). — Blättchen (aus Eisessig). F: 212—214° (Gasentwicklung). Sehr wenig löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther, Ligroin, Benzol und Chloroform. — $NaC_{20}H_{40}O_2N$. Krystallpulver. Schwer löslich in Alkohol. — $Ca(C_{20}H_{40}O_2N)_2$. Amorph.

x-Amino-arachinsäure $C_{20}H_{41}O_2N = C_{19}H_{38}(NH_2)(CO_2H)$. *B.* Aus Nitroarachinsäure (Bd. II, S. 390) und $SnCl_2$ (TASSINARI, *G.* **8**, 308; *B.* **11**, 2031). — F: 59°. Wenig löslich in Äther, reichlicher in Alkohol. Verbindet sich nicht mit Basen und Säuren.

16. Aminoderivat der Cerotinsäure $C_{26}H_{52}O_2 = C_{24}H_{49} \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

α-Amino-cerotinsäure $C_{26}H_{53}O_2N = C_{24}H_{49} \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von α-Brom-cerotinsäure (Bd. II, S. 395) mit alkoh. Ammoniak auf 140° (MARIE, *A. ch.* [7] **7**, 232). — Krystallpulver. Schmilzt gegen 215° unter Zers. Kaum löslich in Alkohol usw.

17. Aminoderivat der Melissinsäure $C_{30}H_{60}O_2 = C_{28}H_{57} \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

α-Amino-melissinsäure $C_{30}H_{61}O_2N = C_{28}H_{57} \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von α-Brom-melissinsäure (Bd. II, S. 396) mit alkoh. Ammoniak auf 140° (MARIE, *A. ch.* [7] **7**, 236). — Krystallpulver. F: 205° (Zers.). Unlöslich in Alkohol usw.

b) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_2$.

1. Aminoderivate der Propensäure $C_3H_4O_2 = CH_2{:}CH \cdot CO_2H$.

β-[Acetaminomethylen-amino]-acrylsäure $C_6H_8O_3N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH{:}N \cdot CH{:}CH \cdot CO_2H$. Eine Verbindung $C_6H_8O_3N_2$, die vielleicht diese Konstitution besitzt, s. bei 4-Oxo-pyrimidin-dihydrid $HC{<}{NH-CO \atop N \;\text{—}\; CH}{>}CH$ (Syst. No. 3565).

β-[N-Methyl-N-carbaminyl-amino]-acrylsäure, β-Methylureido-acrylsäure, N-Methyl-N-[β-carboxy-vinyl]-harnstoff $C_5H_8O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CH{:}CH \cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandeln der absol.-alkoh. Lösung von Methyluracilcarbonsäureäthylester $OC{<}{N(CH_3)-C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \atop NH \cdot CO \cdot CH}$ (Syst. No. 3697) mit 3 Mol.-Gew. Natriumäthylat und Zersetzen

des gebildeten gelatinösen Niederschlages durch verd. Salzsäure (MÜLLER, *J. pr.* [2] **56**, 498). — Täfelchen (aus Wasser). Schmilzt nicht bei 300°.

β.β-Dichlor-α-amino-acrylsäure $C_3H_3O_2NCl_2 = CCl_2:C(NH_2)\cdot CO_2H$ ist desmotrop mit Dichlorbrenztraubensäureimid $CHCl_2\cdot C(:NH)\cdot CO_2H$, Bd. III, S. 622, vgl. auch S. 623.

β.β-Dibrom-α-amino-acrylsäure $C_3H_3O_2NBr_2 = CBr_2:C(NH_2)\cdot CO_2H$. Derivate dieser Verbindung s. Bd. III, S. 625.

α-[Carbäthoxy-amino]-β-[S-äthyl-isothioureido]-acrylsäure $C_9H_{15}O_4N_3S = HN:C(S\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot CH:C(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$ s. S. 524.

2. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_4H_6O_2$.

1. *Aminoderivate der Buten-(2)-säure* $C_4H_6O_2 = CH_3\cdot CH:CH\cdot CO_2H$.

β-Amino-crotonsäure $C_4H_7O_2N = CH_3\cdot C(NH_2):CH\cdot CO_2H$ bezw. ihre Ester usw. sind desmotrop mit β-Imino-buttersäure $CH_3\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bezw. deren Estern usw., Bd. III, S. 631, 632 u. 654 ff.

β-Alkylamino-crotonsäuren $CH_3\cdot C(NH\cdot R):CH\cdot CO_2H$ sind bei den einzelnen Alkylaminen als Derivate der Acetessigsäure eingeordnet, z. B. β-Methylamino-crotonsäureäthylester $CH_3\cdot C(NH\cdot CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bei Methylamin, S. 80.

β-Diäthylamino-crotonsäure-äthylester $C_{10}H_{19}O_2N = CH_3\cdot C[N(C_2H_5)_2]:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei 3—4-wöchigem Stehen von 1 Mol.-Gew. Acetessigester mit 1 Mol.-Gew. Diäthylamin (KUCKERT, *B.* **18**, 619). — Flüssig. Kp_{20}: 160—163°. — Liefert mit Paraldehyd und H_2SO_4 kein Kondensationsprodukt, sondern zerfällt in Acetessigester und Diäthylamin. Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid entsteht 5-Äthoxy-3-diäthylamino-4-benzolazo-3-methyl-1-phenyl-pyrazolin $\begin{matrix} CH_3\cdot C[N(C_2H_5)_2]\cdot NH \\ C_6H_5\cdot N:N\cdot C:C(O\cdot C_2H_5) \end{matrix} > N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3784) (PRAGER, *B.* **34**, 3600; **36**, 1451).

Äthylen-bis-[β-amino-crotonsäure] $C_{10}H_{16}O_4N_2 = HO_2C\cdot CH:C(CH_3)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2H$ und ihre Derivate sind desmotrop mit Verbindung $HO_2C\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bezw. deren Derivaten, S. 254—255.

2. *Aminoderivat der Methylpropensäure* $C_4H_6O_2 = CH_2:C(CH_3)\cdot CO_2H$.

β-Guanidino-α-methyl-acrylsäuren $C_5H_9O_2N_3 = (H_2N)_2C:N\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2H$ s. Bd. III, S. 669.

3. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_5H_8O_2$.

1. *Aminoderivat der Penten-(1)-säure* $C_5H_8O_2 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

4-Amino-penten-(1)-säure, α-Amino-allylessigsäure $C_5H_9O_2N = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Man verseift den durch Erhitzen von Natrium-Phthalimidomalonsäurediäthylester mit überschüssigem Allyljodid auf 125—140° entstehenden Phthalimidoallylmalonsäurediäthylester mit Natronlauge und zersetzt die entstandene α-[o-Carboxy-benzoyl]-amino-allylmalonsäure $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C(CH_2\cdot CH:CH_2)(CO_2H)_2$ durch Eindampfen mit Salzsäure (SÖRENSEN, *B.* **41**, 3388; vgl. *C.* **1905** II, 400). — Blättchen. F: 250—257° (korr.) (Gasentwicklung). Ziemlich löslich in Wasser, fast unlöslich in absol. Alkohol. Schmeckt süß.

2. *Aminoderivate der 2-Methyl-buten-(2)-säure-(1)* $C_5H_8O_2 = CH_3\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2H$.

β-Amino-α-methyl-crotonsäure $C_5H_9O_2N = CH_3\cdot C(NH_2):C(CH_3)\cdot CO_2H$ bezw. ihre Ester usw. sind desmotrop mit β-Imino-α-methyl-buttersäure $CH_3\cdot C(:NH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ bezw. deren Estern usw., Bd. III, S. 679, 680, 681.

Äthylen-bis-[β-amino-α-methyl-crotonsäure-äthylester] $C_{16}H_{28}O_4N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(CH_3):C(CH_3)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C(CH_3):C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ ist desmotrop mit $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CH_3)\cdot C(CH_3):N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N:C(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, S. 255.

3. *Aminoderivat der 2-Methyl-buten-(2)-säure-(4)* $C_5H_8O_2 = (CH_3)_2C:CH\cdot CO_2H$.

α-Amino-β.β-dimethyl-acrylsäure-äthylester $C_7H_{13}O_2N = (CH_3)_2C:C(NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ ist desmotrop mit α-Imino-isovaleriansäure-äthylester $(CH_3)_2CH\cdot C(:NH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, Bd. III, S. 683.

4. ***Aminoderivat des 2-Methylsäure-butens-(1)*** $C_5H_8O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(:CH_2) \cdot CO_2H$.

α-[S-Äthyl-isothioureido-methylen]-buttersäure $C_8H_{14}O_2N_2S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H){:}CH \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot S \cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H){:}CH \cdot N{:}C(NH_2) \cdot S \cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH{:}N \cdot C(:NH) \cdot S \cdot C_2H_5$ s. Bd. III, S. 682, Z. 26 v. u.

4. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_6H_{10}O_2$.

1. ***Aminoderivat der 2-Methyl-penten-(2)-säure-(1)*** $C_6H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH{:}C(CH_3) \cdot CO_2H$.

3-Amino-2-methyl-penten-(2)-säure-(1) $C_6H_{11}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(NH_2){:}C(CH_3) \cdot CO_2H$ bezw. ihre Ester usw. sind desmotrop mit β-Imino-α-methyl-n-valeriansäure $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ bezw. deren Estern usw., Bd. III, S. 686, 687, 688.

2. ***Aminoderivate des 3-Methylsäure-pentens-(2)*** $C_6H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CH{:}C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

β-Amino-α-äthyl-crotonsäure-alkylester $CH_3 \cdot C(NH_2){:}C(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot R$ sind nach der desmotropen Formel $CH_3 \cdot C(:NH) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot R$ eingeordnet, s. Bd. III, S. 691, 693.

Äthylen-bis-[β-amino-α-äthyl-crotonsäure-äthylester] $C_{18}H_{32}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(C_2H_5){:}C(CH_3) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(CH_3){:}C(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ ist desmotrop mit $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(C_2H_5) \cdot C(CH_3){:}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N{:}C(CH_3) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, S. 255.

5. Aminoderivat des 3-Methylsäure-hexens-(2) $C_7H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H){:}CH \cdot CH_3$.

β-Amino-α-propyl-crotonsäure-äthylester $C_9H_{17}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C[{:}C(NH_2) \cdot CH_3] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ ist desmotrop mit β-Imino-α-propyl-buttersäure-äthylester $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH[C(:NH) \cdot CH_3] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, Bd. III, S. 700.

6. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_8H_{14}O_2$.

1. ***Aminoderivat der Octen-(2)-säure-(1)*** $C_8H_{14}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH{:}CH \cdot CO_2H$.

β-Diäthylamino-β-n-amyl-acrylsäure-äthylester $C_{14}H_{27}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot C[N(C_2H_5)_2]{:}CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus n-Amyl-propiolsäure-äthylester (Bd. II, S. 487) und Diäthylamin bei 100° (MOUREU, LAZENNEC, *C. r.* **143**, 597; *Bl.* [3] **35**, 1193). — Öl. Kp_{26}: 170—178°. D^{24}: 0,9316. Wird von Säuren in Diäthylamin und n-Capronyl-essigester gespalten.

2. ***Aminoderivat des 3-Methylsäure-heptens-(2)*** $C_8H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:CH \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

β-Amino-α-butyl-crotonsäure-amid $C_8H_{16}ON_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C[{:}C(NH_2) \cdot CH_3] \cdot CO \cdot NH_2$ ist desmotrop mit β-Imino-α-butyl-buttersäure-amid $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH[C(:NH) \cdot CH_3] \cdot CO \cdot NH_2$, Bd. III, S. 706.

3. ***Aminoderivat des 3-Methylsäure-heptens-(3)*** $C_8H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH{:}C(C_2H_5) \cdot CO_2H$.

β-Amino-α.γ-diäthyl-crotonsäure-nitril $C_8H_{14}N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(NH_2){:}C(C_2H_5) \cdot CN$ ist desmotrop mit β-Imino-α-äthyl-n-capronsäure-nitril $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CN$, Bd. III, S. 706.

4. ***Aminoderivat des 2-Methyl-4-methylsäure-hexens-(4)*** $C_8H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(:CH \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

β-Amino-α-isobutyl-crotonsäure-äthylester $C_{10}H_{19}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C[{:}C(NH_2) \cdot CH_3] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ ist desmotrop mit β-Imino-α-isobutyl-buttersäure-äthylester $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH[C(:NH) \cdot CH_3] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, Bd. III, S. 707.

7. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_9H_{16}O_2$.

1. ***Aminoderivat der Nonen-(2)-säure-(1)*** $C_9H_{16}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH{:}CH \cdot CO_2H$.

β-Diäthylamino-β-n-hexyl-acrylsäure-äthylester $C_{15}H_{29}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot C[N(C_2H_5)_2]{:}CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus n-Hexyl-propiolsäure-äthylester und Diäthylamin bei 100° (MOUREU, LAZENNEC, *C. r.* **143**, 597; *Bl.* [3] **35**, 1194). — Öl. Kp_{24}: 185—195°; Kp_{26}: 190—200°. D^{24}: 0,9211. — Wird von Säuren in Diäthylamin und Önanthoylessigester gespalten.

2. ***Aminoderivat des 2-Methyl-5-methylsäure-heptens-(5)*** $C_9H_{16}O_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2H):CH\cdot CH_3$.

β-Amino-α-isoamyl-crotonsäure-äthylester $C_{11}H_{21}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):C(NH_2)\cdot CH_3$ ist desmotrop mit β-Imino-α-isoamyl-buttersäure-äthylester $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(:NH)\cdot CH_3$, Bd. III, S. 715.

3. ***Aminoderivat der 2-Methyl-3-äthyl-hexen-(1)-säure*** $C_9H_{16}O_2 = CH_2:C(CH_3)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

ε-Amino-γ-isopropenyl-n-capronsäure $C_9H_{17}O_2N = CH_2:C(CH_3)\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Aufspaltung des zugehörigen Lactams $\frac{CH_2}{CH_3}\!>\!C\cdot CH\!<\!\frac{CH_2\cdot CH_2\cdot CO}{CH_2\cdot CH_2\cdot NH}$ (Syst. No. 3180) (SEMMLER, HOFFMANN, *B.* **37**, 240). — F: 204—206°.

4. ***Aminoderivate des 2.5-Dimethyl-3-methylsäure-hexens-(2)*** $C_9H_{16}O_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C(CO_2H):C(CH_3)_2$.

γ-Dimethylamino-α-isopropyliden-isocapronsäure-amid $C_{11}H_{22}ON_2 = (CH_3)_2N\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot C(CO\cdot NH_2):C(CH_3)_2$. *B.* Durch $1\frac{1}{4}$-stdg. Kochen von N-α.α.α'.α'-Pentamethyl-pyrrolidin-β-carbonsäureamid-jodmethylat $\frac{H_2N\cdot CO\cdot CH\cdot C(CH_3)_2}{HC_2\cdot C(CH_3)_2}\!>\!N(CH_3)_2I$ (Syst. No. 3244) mit verd. Kalilauge (PAULY, HÜLTENSCHMIDT, *B.* **36**, 3363). — Hygroskopische Krystalle (aus Äther). F: 98°. Kp_{13}: 170°. Leicht löslich in den meisten Mitteln.

γ-Dimethylamino-α-isopropyliden-isocapronsäure-amid-hydroxymethylat $C_{12}H_{26}O_2N_2 = HO\cdot N(CH_3)_3\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot C(CO\cdot NH_2):C(CH_3)_2$. *B.* Das Jodid entsteht aus γ-Dimethylamino-α-isopropyliden-isocapronsäure-amid und Methyljodid in Benzol; mit Silberoxyd und Wasser erhält man eine Lösung der Base (PAULY, HÜLTENSCHMIDT, *B.* **36**, 3363). — Sirup. Löslich in Wasser mit stark alkal. Reaktion. — Zerfällt bei ca. 140° in Trimethylamin und α.β-Diisopropyliden-propionsäureamid (Bd. II, S. 491). — $C_{12}H_{25}ON_2\cdot I$. Prismen (aus Alkohol). F: 184°. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol.

8. **Aminoderivat des 2.8-Dimethyl-4-methylsäure-nonens-(4)** $C_{12}H_{22}O_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2.CH:C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$.

β-Amino-α.γ-diisobutyl-crotonsäure-nitril $C_{12}H_{22}N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(NH_2):C(CN)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ ist desmotrop mit α-Isocapronyl-isocapronsäure-imid-nitril $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot CH(CN)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$, Bd. III, S. 723.

2. Aminoderivate der Dicarbonsäuren.

a) Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_4$.

1. Aminoderivate der Propandisäure $C_3H_4O_4 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Aminopropandisäure, Aminomethandicarbonsäure, Aminomalonsäure $C_3H_5O_4N = H_2N\cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Durch Reduktion von isonitrosomalonsaurem Kalium (Bd. III, S. 768—769) in Wasser mit Natriumamalgam (BAEYER, *A.* **131**, 295). Durch Reduktion von Nitromalonsäurediamid (Bd. II, S. 597) in Wasser mit Natriumamalgam (RUHEMANN, ORTON, *Soc.* **67**, 1007). Bei der Einw. von Ammoniak auf Chlormalonsäure oder besser auf Brommalonsäure in Methylalkohol (LUTZ, *B.* **35**, 2549). Durch Kochen von Uramil $OC\!<\!\frac{NH\cdot CO}{NH\cdot CO}\!>\!CH\cdot NH_2$ (Syst. No. 3774) mit Kalilauge, neben anderen Produkten (PILOTY, FINCKH, *A.* **333**, 77, 78, 80). Zur Isolierung der Säure fällt man mit Bleiacetat das Bleisalz, zersetzt dasselbe durch Schwefelwasserstoff und verdunstet die erhaltene Lösung der freien Säure im Vakuum (B.). — Prismen mit 1 H_2O (R., O.; L.; vgl. B.). Verliert das Krystallwasser langsam im Vakuum über Schwefelsäure (B.; R., O.). Schmilzt bei 109° (R., O.) (unter Entwicklung von Kohlendioxyd) (B.; R., O.). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, wenig in Alkohol (B.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $7,74\times 10^{-4}$ (L.). Reagiert gegen Bariumhydroxyd unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator fast als einbasische Säure (L.). — Zerfällt beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt und beim Erwärmen in wäßr. Lösung in Glycin und Kohlendioxyd (B.). Wird in wäßr. Lösung durch Jod zu Mesoxalsäure oxydiert (B.). — $NH_4C_3H_4O_4N$ (bei 100°) (R., O.; vgl. L.). — $KC_3H_4O_4N$. Krystalle (aus Wasser + Alkohol) (P., F.). — $AgC_3H_4O_4N$. Fast unlöslich in Wasser (L.). — $Ag_2C_3H_3O_4N$. Niederschlag (R., O.). — $Pb(C_3H_4O_4N)_2$. Nadeln (B.; R., O.).

Aminomalonsäuredimethylester $C_5H_9O_4N = H_2N\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von Isonitrosomalonsäuredimethylester mit Aluminiumamalgam + Wasser in Äther; man fällt mit HCl das Hydrochlorid (PILOTY, NERESHEIMER, *B.* **39**, 515). — $C_5H_9O_4N + HCl$. Häufig zu Zwillingen verwachsene, rautenförmige Blättchen (aus Methylalkohol + Äther). F: 159° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser und warmem Methylalkohol, unlöslich in Äther.

Aminomalonsäurediäthylester $C_7H_{13}O_4N = H_2N\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Reduktion von Isonitrosomalonsäurediäthylester mit Aluminiumamalgam + Wasser in Äther; man fällt mit HCl das Hydrochlorid (P., N., *B.* **39**, 514). Das Hydrochlorid entsteht (weniger vorteilhaft) durch Behandlung von aminomalonsaurem Salz mit absol. Alkohol und HCl (P., N.). — Durch Einw. von Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure auf das Hydrochlorid, Extraktion des Reaktionsproduktes mit Äther und Verdampfen des Äthers erhält man eine intensiv gelbe, dickflüssige, sehr zersetzliche Masse, die größtenteils aus Diazomalonester bestehen dürfte; beim Erhitzen zerfällt sie explosionsartig unter Entwicklung von N_2 und großen Mengen CO_2; äther. oder alkoh. Jodlösung wirkt nur äußerst langsam ein, während konz. wäßr. Ammoniak innerhalb einiger Stunden unter Abscheidung einer krystallinischen farblosen und einer amorphen gelbbraunen Substanz Zers. herbeiführt, wobei sich die Flüssigkeit dunkelgelb färbt (Unterschiede von Diazoessigester). — $C_7H_{13}O_4N + HCl$. Wird am besten durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther gereinigt. Nadeln (aus Aceton). F: 162° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol; unlöslich in Äther.

Aminomalonsäurediamid, Aminomalonamid $C_3H_7O_2N_3 = H_2N\cdot CH(CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Durch Umsetzung der Aminomalonsäureester-Hydrochloride mit kaltem konz. wäßr. Ammoniak (PILOTY, NERESHEIMER, *B.* **39**, 516). Wurde einmal zufällig erhalten beim Erhitzen von Chlormalonsäurediäthylester mit alkoh. Ammoniak (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* **15**, 607). Das Hydrojodid entsteht durch Reduktion von Isonitrosomalonamid mit HI (WHITELEY, *Soc.* **77**, 1044). — Nädelchen (aus Wasser oder verd. Alkohol). Bräunt sich bei 185—186°, schmilzt bei 192° unter Zers. (P., N.); F: 182° (C., G.). Sehr leicht löslich in heißem, ziemlich schwer in kaltem Wasser, sehr wenig in Alkohol, unlöslich in Äther (P., N.). — $C_3H_7O_2N_3 + HI$. Prismatische Krystalle (W.).

Aminomalonsäuredinitril, Aminomalonitril (trimolekulare Blausäure, Triscyanwasserstoff) $C_3H_3N_3 = H_2N\cdot CH(CN)_2$. *B.* Bei längerem Stehen von wasserfreier oder wäßr. Cyanwasserstoffsäure mit säurebindenden Stoffen, z. B. Epichlorhydrin (LANGE, *B.* **6**, 99), Dimethylanilinoxyd (Ausbeute 50% der Theorie) (BAMBERGER, RUDOLF, *B.* **35**, 1083), mit Cyaniden, Carbonaten oder Hydroxyden der Alkalien (WIPPERMANN, *B.* **7**, 768), neben amorphen braunen Produkten. Beim Versetzen von reiner wasserfreier Cyanwasserstoffsäure mit einem Stückchen festem Cyankalium, neben einem schwarzen unlöslichen Körper (LESCOEUR, RIGAUT, *C. r.* **89**, 311; *Bl.* [2] **34**, 473). Man zieht das gebildete Prod. mit Äther aus und krystallisiert die beim Verdunsten des Äthers zurückbleibenden Krystalle aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle um (W.). — Trikline (?) (W.) Krystalle (aus Alkohol). Bräunt sich bei 140°, schmilzt bei raschem Erhitzen bei 180° (W.), 184,5° (B., RU.). Verpufft in höherer Temp. unter Entwicklung von HCN (LA.; W.). 100 Tle. Wasser lösen bei 24° 0,55 Tle., bei 100° ca. 5 Tle. (W.). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Äther (LA.); löslich in kochendem Benzol (LE., RI.). — Zerfällt beim Kochen mit Wasser in NH_3, HCN und braune Substanzen (W.). Wird beim Erwärmen mit Barythydrat (LA.; W.) oder Salzsäure (W.) in CO_2, NH_3 und Glycin gespalten. Gibt mit Platinchlorid eine grüne Färbung (LE., RI.).

Formaminomalonsäuredimethylester $C_6H_9O_5N = OHC\cdot NH\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Isonitrosomalonsäuredimethylester in warmer Ameisensäure (D: 1,22) durch Eintragen von Zinkstaub (CONRAD, SCHULZE, *B.* **42**, 733). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 85°. Siedet bei 250° unter partieller Zers. Schwer löslich in Äther.

Formaminomalonsäurediäthylester $C_8H_{13}O_5N = OHC\cdot NH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Analog dem entsprechenden Dimethylester (C., SCH., *B.* **42**, 733). — F: 48°.

Formaminomalonsäure-äthylester-amid $C_6H_{10}O_4N_2 = OHC\cdot NH\cdot CH(CO\cdot NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Isonitrosocyanessigsäureäthylester in Ameisensäure (D: 1,22) durch Zusatz von Zinkstaub auf dem Wasserbade (C., SCH., *B.* **42**, 736). — Krystalle (aus Essigester). F: 142°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther.

Formaminomalonsäurediamid $C_4H_7O_3N_3 = OHC\cdot NH\cdot CH(CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Aus Isonitrosomalonsäurediamid in Ameisensäure (D: 1,22) durch Eintragen von Zinkstaub (C., SCH., *B.* **42**, 733). Aus Formaminomalonsäuredimethylester bei längerem Stehen mit überschüssigem konz. Ammoniak (C., SCH., *B.* **42**, 734). Aus Formaminomalonsäure-äthylesteramid bei der Einw. von Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 90° (C., SCH., *B.* **42**, 737). Durch Reduktion von Desoxyfulminursäure $NC\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot NH_2$ oder Fulminursäure

$NC\cdot CH(NO_2)\cdot CO\cdot NH_2$ mit Zink und Ameisensäure (C., Sch., *B.* **42**, 738). — Krystalle (aus Wasser). Färbt sich bei 195—200° graublau, schmilzt bei 206° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther und Benzol.

[Carbaminyl-amino]-malonsäure, Ureidomalonsäure, [Dicarboxy-methyl]-harnstoff $C_4H_6O_5N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Durch Spaltung von Pseudoharnsäure $OC{<}^{NH\cdot CO}_{NH\cdot CO}{>}CH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ mit Kalilauge, daher bei der Einw. von Alkali auf Uramil $OC{<}^{NH\cdot CO}_{NH\cdot CO}{>}CH\cdot NH_2$ als sekundäres Reaktionsprodukt (Piloty, Finckh, *A.* **333**, 80). — Prismen (aus Wasser + Alkohol). F: 148—150° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser, sehr wenig in Äther. — Beim Kochen mit Wasser entstehen Hydantoinsäure und CO_2. — $(NH_4)_2C_4H_4O_5N_2 + H_2O$. Nadeln (aus Wasser + Alkohol). — Silbersalz. Prismen. — $BaC_4H_4O_5N_2 + 2H_2O$. Prismen. Schwer löslich. — $PbC_4H_4O_5N_2 + H_2O$. Prismen. Ziemlich löslich in heißem Wasser.

Iminodimalonsäure-tetraamid, Imino-bis-malonamid $C_6H_{11}O_4N_5 = NH[CH(CO\cdot NH_2)_2]_2$. *B.* Beim Erhitzen von Chlormalonsäurediäthylester mit alkoh. Ammoniak auf 130° bis 140° (Conrad, Guthzeit, *B.* **15**, 607). — Prismen (aus heißem Wasser). Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

Diaminomalonsäure $C_3H_6O_4N_2 = (H_2N)_2C(CO_2H)_2$ bezw. ihre Derivate s. Bd. III, S. 767 u. 773.

Bis-[dimethylamino]-malonsäure-dimethylester $C_9H_{18}O_4N_2 = [(CH_3)_2N]_2C(CO_2\cdot CH_3)_2$ s. S. 80—81.

2. Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_4H_6O_4$.

1. *Aminoderivate der Butandisäure* $C_4H_6O_4 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Aminobutandisäuren, α-Amino-äthan-α.β-dicarbonsäuren, Aminobernsteinsäuren, Asparaginsäuren $C_4H_7O_4N = HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

a) ***In salzsaurer Lösung linksdrehende Asparaginsäure, d-Asparaginsäure, Rechtsasparaginsäure*** $C_4H_7O_4N = HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Zur Konfiguration vgl. E. Fischer, *B.* **29**, 1379. — *B.* Beim Kochen von d-Asparagin (s. u.) mit verd. Salzsäure (Piutti, *G.* **16**, 278; **17**, 185; *B.* **19**, 1694). Aus l-Brombernsteinsäure (Bd. II, S. 621) und wäßr. Ammoniak zuerst bei —40° bis —50° (1 Stde.), dann bei 3—5° (1 Tag), endlich bei Zimmertemp. (1 Tag) (E. Fischer, Raske, *B.* **40**, 1053). Durch Spaltung von dl-Asparaginsäure (S. 483). Aus einer heißen Lösung von Benzoyl-dl-asparaginsäure und 2 Mol.-Gew. Brucin scheidet sich beim Erkalten das schwer lösliche neutrale Brucinsalz der Benzoyl-l-asparaginsäure aus, das durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigt und durch sukzessive Behandlung mit Kalilauge und mit Salzsäure in Benzoyl-l-asparaginsäure übergeführt wird. Aus den bei der Krystallisation des benzoyl-l-asparaginsauren Brucins zurückbleibenden Mutterlaugen entfernt man das Brucin, worauf man die so erhaltene rohe Benzoyl-d-asparaginsäure durch Überführung in das schwer lösliche saure Brucinsalz reinigt. Die reinen Benzoylasparaginsäuren werden schließlich durch Erhitzen mit der 8-fachen Menge 10%iger Salzsäure auf 100° und Neutralisieren der erhaltenen salzsauren Salze mit der berechneten Menge Kalilauge in die freien Asparaginsäuren verwandelt (E. Fischer, *B.* **32**, 2463). — Krystallographisches: Grattarola, *Z. Kr.* **20**, 619. $[\alpha]_D^{20}$: —25,5° (0,3419 g in 8,2273 g salzsaurer Lösung) (E. F., *B.* **32**, 2464).

In wäßriger Lösung rechtsdrehende 2-Amino-butanamid-(4)-säure, [d-Asparaginsäure]-β-monoamid, d-β-Asparagin, d-Asparagin $C_4H_8O_3N_2 = HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *V.* Neben gewöhnlichem Asparagin (S. 476) in Wickenkeimlingen (Piutti, *G.* **16**, 276; **17**, 182; *B.* **19**, 1691). — *B.* Ein Gemisch gleicher Mengen d- und l-Asparagins entsteht aus dl-Asparaginsäure-β-monoäthylester $HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (S. 484) und alkoh. Ammoniak, am besten bei 100° (Pi., *G.* **17**, 127, 188; **18**, 460); aus Maleinsäureanhydrid (Syst. No. 2476) und konz. alkoh. Ammoniak bei 105—110° (Pi., *B.* **29**, 2070; *G.* **27** I, 147); aus inakt. Dioxopiperazindiessigsäurediamid $\begin{matrix} H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO\cdot NH \\ HN\cdot CO\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2 \end{matrix}$ (Syst. No. 3699) und wäßr. Ammoniak bei 100° (Körner, Menozzi, *G.* **17**, 175, 229; vgl. Pi., *B.* **29**, 2070; *G.* **27** I, 146; E. Fischer, Königs, *B.* **37**, 4586); das beim Verdunsten der inaktiven Lösung gleicher Teile von d- und l-Asparagin sich ausscheidende Krystallgemenge der aktiven Asparagine läßt sich mechanisch durch Auslesen trennen (Pi., *G.* **16**, 276; **17**, 186; *B.* **19**, 1694); Abscheidung von d-Asparagin aus übersättigten inaktiven Lösungen gleicher

Teile der beiden aktiven Asparagine durch Einimpfen von einzelnen hemiedrischen (?) Glycin-Krystallen: OSTROMYSSLENSKI, *B.* **41**, 3041. — Rhombisch bisphenoidisch (GRATTAROLA, *G.* **16**, 276; **17**, 183; *B.* **19**, 1691; *Z. Kr.* **20**, 618; LA VALLE, *G.* **17**, 176, 230; SCACCHI, *B.* **29**, 2071; *G.* **27** I, 148; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 278); ist mit l-Asparagin (gewöhnlichem Asparagin) — abgesehen von der Stellung der hemiedrischen Flächen — krystallographisch identisch (FREUNDLER, *C. r.* **125**, 657). Enthält 1 H_2O (vgl. GRATTAROLA). $D_4^{14,8}$: 1,543 (PI., *G.* **34** II, 43). Gleicht ganz dem l-Asparagin und verhält sich auch wie dieses, besitzt aber süßen Geschmack (vgl. dazu PASTEUR, *C. r.* **103**, 138) und ist in wäßr. Lösung rechtsdrehend (PI., *G.* **16**, 276, 277; **17**, 182; *B.* **19**, 1692). $[\alpha]_D^{15-20}$: $+5,41^0$ (in gesättigter wäßr. Lösung) (PI., *G.* **16**, 278; **17**, 185; *B.* **19**, 1693. Absorptionsvermögen für ultraviolettes Licht: MAGINI, *R. A. L.* [5] **12** II, 298; *C.* **1904** II, 935.

b) ***In salzsaurer Lösung rechtsdrehende Asparaginsäure, l-Asparaginsäure, Linksasparaginsäure*** $C_4H_7O_4N = HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Zur Konfiguration vgl. E. FISCHER, *B.* **29**, 1379. — *V.* Freie Asparaginsäure findet sich im Sekret des Tritonshorns (Tritonium nodosum) (HENZE, *B.* **34**, 348). — *B.* Beim Behandeln von l-Asparagin (S. 476) mit Alkalien (PLISSON, *A. ch.* [2] **36**, 179, 183; *Berzelius' Jahresberichte* **8**, 249; PLISSON, HENRY, *A. ch.* [2] **45**, 311; *Berzelius' Jahresber.* **11**, 227; BOUTRON-CHARLARD, PELOUZE, *A. ch.* [2] **52**, 97; *A.* **6**, 81; LIEBIG, *A.* **26**, 125; vgl. **7**, 146) oder Säuren (PLISSON, HENRY, *A. ch.* [2] **45**, 316; *Berzelius' Jahresber.* **11**, 227). l-Asparaginsäure entsteht bei der Hydrolyse von vielen pflanzlichen Proteinen mit Säuren, so von Leukosin aus Weizen (Syst. No. 4811) (OSBORNE, CLAPP, *C.* **1907** I, 485; *Fr.* **47**, 81), Legumelin aus Erbsen (Syst. No. 4811) (OSBORNE, HEYL, *C.* **1908** II, 1937), Globulin aus Hafer (ABDERHALDEN, HÄMÄLÄINEN, *H.* **52**, 515), Edestin aus Hanfsamen (Syst. No. 4812) (ABD., *H.* **37**, 504), Amandin aus Mandeln (OSB., CL., *C.* **1908** I, 1188), Conglutin aus Lupinensamen (Syst. No. 4812) (ABD., HERRICK, *H.* **45**, 480; WINTERSTEIN, PANTANELLI, *H.* **45**, 67), Legumin aus Wicken (Syst. No. 4812) (OSB., HEYL, *C.* **1908** II, 1368), Legumin aus Erbsen (Syst. No. 4812) (OSB., CL., *C.* **1907** II, 615; *Fr.* **48**, 698; OSB., HEYL, *Amer. Journ. Physiol.* **22**, 424; *C.* **1908** II, 1368), Vicilin aus Erbsen (Syst. No. 4812) (OSB., HEYL, *C.* **1908** II, 1937), Glycinin aus Sojabohnen (Syst. No. 4812) (OSB., CL., *C.* **1908** I, 50; *Fr.* **48**, 628), Globulin aus weißen Bohnen (Legumin, Phaseolin) (Syst. No. 4812) (ABDERHALDEN, BABKIN, *H.* **47**, 355; OSB., CL., *C.* **1908** I, 1187; *Fr.* **48**, 108), Vignin aus Vigna sinensis (Syst. No. 4812) (OSB., HEYL, *C.* **1908** II, 1188), Edestin aus Baumwollsamen (Syst. No. 4812) (ABD., ROSTOSKI, *H.* **44**, 267), Excelsin aus Paranüssen (Syst. No. 4812) (OSB., CL., *C.* **1907** II, 1799; *Fr.* **48**, 622), krystallisiertem Eiweiß aus Kürbissamen (Syst. No. 4812) (ABD., BERGHAUSEN, *H.* **49**, 16), Glutenin aus Weizen (Syst. No. 4812a) (ABD., MALENGREAU, *H.* **48**, 514; OSB., CL., *C.* **1907** I, 485; *Fr.* **47**, 81), Zein (Syst. No. 4813) (LANGSTEIN, *H.* **37**, 508; OSBORNE, CLAPP, *C.* **1908** I, 1188), Hordein (Syst. No. 4813) (KLEINSCHMITT, *H.* **54**, 111; vgl. OSB., CL., *C.* **1907** II, 1799; *Fr.* **47**, 596), Roggen-Prolamin (Gliadin) (Syst. No. 4813) (OSB., CL., *C.* **1908** I, 1189), Weizen-Prolamin (Gliadin) (Syst. No. 4813) (ABDERHALDEN, SAMUELY, *H.* **44**, 277; OSB., CL., *C.* **1907** I, 485; *Fr.* **47**, 81). Auch die folgenden tierischen Proteine lieferten bei der Hydrolyse als Spaltungsstück l-Asparaginsäure: krystallisiertes Eieralbumin (Syst. No. 4825) (ABDERHALDEN, PREGL, *H.* **46**, 24; OSBORNE, JONES, LEAVENWORTH, *C.* **1909** II, 39), krystallisiertes Serumalbumin aus Pferdeblut (Syst. No. 4826) (ABD., *H.* **37**, 498), Albumin aus Kuhmilch (Syst. No. 4827) (ABD., PŘIBRAM, *H.* **51**, 414), Serumglobulin aus Pferdeblut (Syst. No. 4828) (ABD., *H.* **44**, 22), BENCE-JONESscher Eiweißkörper (Syst. No. 4828) (ABD., ROSTOSKI, *H.* **46**, 126), Syntonin aus Rindfleisch (Syst. No. 4828) (ABD., SASAKI, *H.* **51**, 407), Histon aus Nucleohiston der Thymusdrüse (Syst. No. 4832) (?) (ABD., RONA, *H.* **41**, 278), Leim (Syst. No. 4836) (E. FISCHER, LEVENE, ADERS, *H.* **35**, 79), Horn (Syst. No. 4837) (KREUSLER, *J. pr.* [1] **107**, 244; E. FISCHER, DÖRPINGHAUS, *H.* **36**, 477; ABDERHALDEN, VOITINOVICI, *H.* **52**, 364), Keratin (Syst. No. 4837) aus Pferdehaaren (ABD., WELLS, *H.* **46**, 39) und Gänsefedern (ABD., LE COUNT, *H.* **46**, 46), „Ovokeratin" (Syst. No. 4837) (ABD., EBSTEIN, *H.* **48**, 534), Keratin aus Eiern von Testudo graeca (Syst. No. 4837) (ABD., STRAUSS, *H.* **48**, 536), Koilin (Syst. No. 4837) (HOFMANN, PREGL, *H.* **52**, 467), Ichthylepidin (Syst. No. 4837) (ABD., VOITINOVICI, *H.* **52**, 369), verschiedene Seidenfibroine (Syst. No. 4837) (ABDERHALDEN, RILLIET, *H.* **58**, 340; ABD., BEHREND, *H.* **59**, 237; ABD., BRAHM, *H.* **61**, 258; ABD., SINGTON, *H.* **61**, 260; ABD., BROSSA, *H.* **62**, 130; ABD., SPACK, *H.* **62**, 132), Byssus von Pinna nobilis (Syst. No. 4837) (*ABDERHALDEN, H.* **55**, *236), Leim der Cantonseide (Syst. No. 4837)* (ABD., WORMS, *H.* **62**, 143), Spongin (Syst. No. 4837) (ABD., STRAUSS, *H.* **48**, 53), Oxyhämoglobin aus Hundeblut (Syst. No. 4840) (ABD., BAUMANN, *H.* **51**, 402) und Pferdeblut (ABD., *H.* **37**, 493), Casein (Syst. No. 4845) (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* **169**, 162; KREUSLER, *J. pr.* [1] **107**, 240; ABD., SCHITTENHELM, *H.* **47**, 460), Vitellin (Syst. No. 4846) (KREUSLER, OSBORNE, JONES, *C.* **1909** I, 1766; LEVENE, ALSBERG, *C.* **1906** II, 1343; ABD., HUNTER, *H.* **48**, 505; HUGOUNENQ, *C. r.* **142**, 174; *A. ch.* [8] **8**, 138), Ovomukoid (Syst. No. 4847) (ABD., *H.* **44**, **44**).

Hlasiwetz, Habermann (*A.* **159**, 326) erhielten l-Asparaginsäure aus Casein und aus pflanzlichen Eiweißstoffen durch Erhitzen mit Brom und Wasser. l-Asparaginsäure entsteht ferner aus Blutfibrin bei der Verdauung mit Pankreas (Radziejewski, E. Salkowski, *B.* **7**, 1050), oder Papayotin (Emmerling, *B.* **35**, 699), sowie bei der Einw. des Bacillus fluorescens liquefaciens (Em., Reiser, *B.* **35**, 701). Bei der Verdauung von Hämoglobin mit Hundemagensaft (Salaskin, Kowalewski, *H.* **38**, 580). Bei der Verdauung von Ovalbumin mit Pepsin und Schwefelsäure (Langstein, *B. Ph. P.* **2**, 233). Bei der Selbstvergärung der Hefe (Kutscher, *H.* **32**, 71).

Darst. Durch Spaltung von dl-Asparaginsäure s. bei d-Asparaginsäure, S. 471. — l-Asparagin wird 3 Stdn. lang mit 2 Mol.-Gew. Salzsäure (119 g HCl im Liter) unter Rückfluß gekocht und die Lösung mit 1 Mol.-Gew. Ammoniak (55 g NH_3 im Liter) versetzt (H. Schiff, *B.* **17**, 2929; vgl. Dessaignes, *A.* **83**, 83). — Man fällt mäßig verd. Rübenmelasse mit Bleiessig; das im Filtrat mit Mercuronitrat abgeschiedene Salz zerlegt man mit H_2S, worauf man die Lösung zum Sirup verdunstet und die abgeschiedenen Krystalle mit Alkohol wäscht (Scheibler, *Z.* **1866**, 278; *J.* **1866**, 399; vgl. Hofmeister, *A.* **189**, 15). — Zur Reinigung fällt man die warme wäßr. Lösung der Asparaginsäure mit Kupferacetat, filtriert nach dem Erkalten und zerlegt den Niederschlag mit H_2S (Hofmeister, *A.* **189**, 21 Anm.).

Physikalische Eigenschaften (auch Salzbildungsvermögen). Blättchen oder Säulen. Rhombisch bisphenoidisch (Grattarola, *Z. Kr.* **20**, 619; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 275; Pasteur, *A. ch.* [3] **34**, 34; *A.* **82**, 326). Schmilzt, in ein heißes Bad getaucht, bei 270—271° (im geschlossenen Röhrchen) (Michael, *B.* **28**, 1632). $D_{12,5}^{12,5}$: 1,6613 (Pasteur; vgl. Plisson, *A. ch.* [2] **40**, 311). — 1 Tl. Asparaginsäure löst sich bei 0° in 376,3, bei 10° in 256,4, bei 20° in 222,2, bei 30° in 149,9, bei 45° in 89,3, bei 60° in 57,4, bei 79° in 32,0, bei 100° in 18,6 Tln. Wasser (Guareschi, *J.* **1876**, 777). 1 Tl. löst sich bei 17° in 236 Tln. Wasser (Marshall, *Soc.* **69**, 1022). In 100 Tln. Wasser lösen sich bei 20,5° 0,61, bei 31,5° 0,72, bei 46° 1,13, bei 70° 2,22 Tle. (Cook, *B.* **30**, 295). 100 g Wasser lösen bei 0,2° 0,2674 g, bei 9,5° 0,4042 g, bei 16,4° 0,5176 g, bei 31,5° 0,7514 g, bei 40° 0,9258 g, bei 51° 1,2746 g, bei 63,5° 1,8147 g, bei 70° 2,3500 g, bei 80,5° 3,2106 g, bei 97,4° 5,3746 g (Bresler, *Ph. Ch.* **47**, 616). 100 g Wasser lösen bei 0° 0,372 g, bei 18° 0,598 g, bei 49,7° 1,276 g, bei 70° 2,290 g (Engel, *C. r.* **106**, 1736; *Bl.* [2] **50**, 151). Asparaginsäure bildet leicht übersättigte Lösungen (Pasteur). Löst sich in Salzlösungen viel leichter als in Wasser. 1 Tl. Säure löst sich in der Lösung von 18 Tln. Salmiak in 55 Tln. Wasser (Schiff, *B.* **17**, 2930). Unlöslich in starkem Alkohol (Scheibler, *Z.* **1866**, 278). — l-Asparaginsäure dreht in wäßr. Lösung bei gewöhnlicher Temp. nach rechts: $[\alpha]_D^{20}$: +4,36° (p = 0,528) (Cook, *B.* **30**, 296); $[\alpha]_D^{21,5}$: +6,08° (c = 0,3902) (Marshall, *Soc.* **69**, 1023). Mit steigender Temperatur nimmt die Rechtsdrehung ab und geht schließlich in Linksdrehung über: für p = 1,872 ist $[\alpha]_D$ bei 32° +3,78°, bei 40° +3,04°, bei 50° +1,55°, bei 60° +1,22°, bei 75° 0°, bei 77° —0,61°, bei 80° —0,76°, bei 90° —1,86° (Cook). Saure Lösungen der l-Asparaginsäure drehen nach rechts; $[\alpha]_D^{20}$: +25,16° (in verd. Salpetersäure; p = 4,711 (Landolt, *J. pr.* [1] **107**, 227); $[\alpha]_D^{24}$: +25,3° (1 Mol.-Gew. in 13,1 Mol.-Gew. HCl und 198,6 Mol.-Gew. Wasser) (Marshall); $[\alpha]_D^{20}$: +25,7° (in 3 Mol.-Gew. Salzsäure; 0,3455 g in 8,274 g Lösung) (E. Fischer, *B.* **32**, 2464; vgl. Pasteur, *A. ch.* [3] **34**, 33; *A.* **82**, 325). Alkalische Lösungen von l-Asparaginsäure drehen nach links; $[\alpha]_D^{20}$: —2,37° (in 3 Mol.-Gew. Natronlauge; 0,4454 g in 13,2857 g Lösung); bei steigender Konzentration nimmt die spezifische Drehung ab: $[\alpha]_D^{20}$: —1,9° (in 2 Mol.-Gew. Natronlauge; 1,2290 g in 20,4814 g); $[\alpha]_D^{20}$: —1,15° (in 2 Mol.-Gew. Natronlauge; 1,1382 g in 12,3382 g Lösung) (E. F., *B.* **32**, 2462; vgl. Pasteur, *A. ch.* [3] **34**, 42; *A.* **82**, 328). Drehungsvermögen verschiedener Monoalkylester der l-Asparaginsäure und der Natriumsalze dieser Monoalkylester in wäßr. Lösung bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen: Piutti, Magli. *G.* **36** II, 738. — Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 385,2 Cal. (Stohmann, Langbein, *J. pr.* [2] **44**, 380), 387,1 Cal. (E. Fischer, Wrede, *C.* **1904** I, 1548). — Elektrische Leitfähigkeit der freien Säure in wäßr. Lösung: Walden, *Ph. Ch.* **8**, 481; Winkelblech, *Ph. Ch.* **36**, 566. Konstante der sauren Dissoziation bei 25° nach der Diazoessigester-Methode: k_S $13,5 \times 10^{-5}$ (Holmberg, *Ph. Ch.* **62**, 730); nach der Leitfähigkeitsmethode: 15×10^{-5} (Winkelblech, *Ph. Ch.* **36**, 566; berechnet von Lundén, *Ph. Ch.* **54**, 561). Saure Dissoziation, gemessen durch die Farbveränderung von Methylorange: Veley, *Soc.* **91**, 161; vgl. Lundén, Affinitätsmessungen an schwachen Säuren und Basen, Ahrens-Herzsche Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Bd. XIV [Stuttgart 1909], S. 31. *Konstante der basischen Dissoziation bei 25° nach Hydrolysenmessungen:* k_b: $1,20 \times 10^{-12}$ (Winkelblech, *Ph. Ch.* **36**, 566, 578; vgl. L., *Ph. Ch.* **54**. 561, 564; Affinitätsmessungen, S. 59). l-Asparaginsäure verhält sich bei der Titration mit Phenolphthalein als einbasische Säure (Degener, *C.* **1897** II, 936; vgl. W., *Ph. Ch.* **36**, 566). Alkalibindungsvermögen bei verschiedenen Temperaturen: Degener, *C.* **1897** II, 936. Geschwindigkeit der Absorption von Ammoniak: Hantzsch, *Ph. Ch.* **48**, 310. Salzbildung mit Farbstoffbasen: Suida, *H.* **50**, 183.

Chemisches und biochemisches Verhalten. Zers. der l-Asparaginsäure durch Belichtung in Gegenwart von Uransalz: NEUBERG, *Bio. Z.* **13**, 318. Erhitzt man Asparaginsäure längere Zeit für sich auf 190—200°, so erhält man unter Wasserabspaltung komplexe, teils neutrale, teils saure Produkte („Polyaspartide" und „Polyaspartsäuren"), welche durch Kochen mit Alkalien oder Säuren wieder zu (inaktiver) Asparaginsäure aufgespalten werden können (SCHAAL, *A.* **157**, 28; GUARESCHI, *G.* **6**, 389; H. SCHIFF, *B.* **30**, 2449; *A.* **303**, 183; **307**, 231; SCHIFF, MARZICHI, *G.* **30** I, 8; SCHIFF, BETTI, *G.* **30** I, 13; GRIMAUX, *Bl.* [2] **38**, 68; **42**, 158). Einw. des elektrischen Gleichstromes auf Asparaginsäure: NEUBERG, *Bio. Z.* **17**, 276. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung entsteht Ammoniak in quantitativer Menge (JOLLES, *B.* **34**, 387). Asparaginsäure liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Ammoniak und Ammoniumsulfat Harnstoff (HOFMEISTER, *A. Pth.* **37**, 426; *C.* **1896** II, 389). Bei der Oxydation mit 2,5%igem Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von $FeSO_4$ erhielt DAKIN (*C.* **1909** I, 1387) Acetaldehyd (aus primär entstandenem Malonsäurehalbaldehyd), NH_3, CO_2 und geringe Mengen von Malonsäure, Essigsäure und Ameisensäure. Beim Kochen von Asparaginsäure mit 30%igem Wasserstoffsuperoxyd entstehen Acetaldehyd, CO_2 und NH_3 (BREINL, BAUDISCH, *H.* **52**, 168). Dieselben Produkte entstehen auch beim Erwärmen der Lösung, welche bei der Einw. äquimolekularer Mengen NaOCl auf Asparaginsäure in Wasser unter Kühlung erhalten wird (LANGHELD, *B.* **42**, 393, 2370; D. R. P. 226226; *C.* **1910** II, 1104). Asparaginsäure wird von konz. Jodwasserstoffsäure bei 200° in Propionsäure, CO_2 und NH_3 zerlegt (KWISDA, *M.* **12**, 425). Durch Einw. von salpetriger Säure auf l-Asparaginsäure entsteht (gewöhnliche) l-Äpfelsäure (PIRIA, *A. ch.* [3] **22**, 174; *A.* **68**, 348; PASTEUR, *A. ch.* [3] **34**, 46; *A.* **82**, 330; WALDEN, *B.* **28**, 2772; MARSHALL, *Soc.* **69**, 1023). l-Asparaginsäure wird durch Nitrosylchlorid in (linksdrehende) l-Chlorbernsteinsäure verwandelt (MA.; WA., *B.* **29**, 134; vgl. JOCHEM, *H.* **31**, 119). Beim Behandeln mit Nitrosylbromid entsteht (linksdrehende) l-Brombernsteinsäure (WA., *B.* **29**, 134). Beim Schmelzen mit Kali entstehen Essigsäure, Oxalsäure und NH_3 (PIRIA, *A. ch.* [3] **22**, 177). Bindung von CO_2 durch Asparaginsäure in Gegenwart von Kalkmilch: SIEGFRIED, NEUMANN, *H.* **54**, 431. — Asparaginsäure liefert beim Behandeln mit methylalkoh. Kalilauge und Methyljodid Fumarsäure (KÖRNER, MENOZZI, *G.* **11**, 258; **13**, 352). Reaktion zwischen asparaginsaurem Barium und äthylschwefelsaurem Kalium beim Erhitzen: DESSAIGNES, *J.* **1857**, 309. Verhalten der Asparaginsäure gegen Formaldehyd: H. SCHIFF, *A.* **319**, 66, 74. — l-Asparaginsäure liefert bei der Zersetzung durch Fäulnisbakterien Ameisensäure (NEUBERG, CAPPEZZUOLI, *Bio. Z.* **18**, 424; BRASCH, *Bio. Z.* **22**, 403), Propionsäure und Bernsteinsäure (N., C.; BR.; BORCHARDT, *H.* **59**, 98). l-Asparaginsäure ist ein ausgezeichneter Nährstoff für Schimmelpilze (EMMERLING, *B.* **35**, 2289). Sie wird in beträchtlichem Umfang zu Bernsteinsäure reduziert, wenn sie dem Bacterium coli als stickstoffhaltiges Nährmittel bei der Vergärung von Glykose oder Mannit dient (HARDEN, *Soc.* **79**, 623). l-Asparaginsäure geht im Tierkörper größtenteils in Harnstoff über (SALKOWSKI, *H.* **42**, 207; vgl. auch STOLTE, *B. Ph. P.* **5**, 23). Bei der Durchblutung der überlebenden Hundeleber mit l-Asparaginsäure enthaltendem Blut entsteht ebenfalls Harnstoff (SALASKIN, *H.* **25**, 144). — l-Asparaginsäure schmeckt stark sauer (E. FISCHER, *B.* **35**, 2662 Anm.).

Salze. Ältere Angaben über l-asparaginsaure Salze s. bei PLISSON, *A. ch.* [2] **40**, 312; *Berzelius' Jahresber.* **10**, 188. — $NaC_4H_6O_4N + H_2O$ (DESSAIGNES, *A.* **83**, 83). Nadelförmige Prismen. Rhombisch (PASTEUR, *A. ch.* [3] **34**, 41; *A.* **82**, 328; GRATTAROLA, *Atti della Società Toscana di Scienze naturali residente in Pisa*, Memorie **11** [1891], 114; *Z. Kr.* **20**, 620; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 275). 100 g Wasser lösen bei 12,2° 89,194 g wasserhaltiges Salz (PA.). Die neutral reagierende Lösung wird durch Formaldehyd sauer (SCHIFF, *A.* **319**, 67). — $CuC_4H_5O_4N + 4^1/_2 H_2O$. Hellblaue Nadeln (RITTHAUSEN, *J. pr.* [1] **107**, 229). Enthält nach dem Trocknen über Schwefelsäure, $3H_2O$ (CURTIUS, KOCH, *J. pr.* [2] **38**, 486). Löst sich in 2870 Tln. kaltem und 234 Tln. siedendem Wasser; ziemlich leicht löslich in siedender verd. Essigsäure (HOFMEISTER, *A.* **189**, 20). — $CuC_4H_5O_4N + 5 H_2O$. Blaßblaue, in Wasser schwer lösliche Krystalle (D.). — $AgC_4H_6O_4N$ (D.). — $Ag_2C_4H_5O_4N$ (LIEBIG, *A.* **26**, 125; D.; PASTEUR). — $CaC_4H_5O_4N + 4 H_2O$. Prismen. Verliert durch CO_2 die Hälfte des Kalkes (D.). — $Ba(C_4H_6O_4N)_2$ (bei 110°) (SIEGFRIED, *H.* **45**, 255). — $Ba(C_4H_6O_4N)_2 + 4 H_2O$. Seideartige Nadeln (D.; vgl. RI., *J. pr.* [1] **107**, 231). — $BaC_4H_5O_4N + 3 H_2O$. Prismen (D.). — $Hg_2C_8H_{12}O_9N_2$ (bei 110°). Weißes Pulver (D.). — $Pb(C_4H_6O_4N)_2$ (?) (BOUTRON-CHARLARD, PELOUZE, *A. ch.* [2] **52**, 98; *A.* **6**, 82). — $Pb(C_4H_6O_4N)_2 + Pb(NO_3)_2$. *B.* Wurde einmal durch Fällen einer Asparaginsäure und Ammoniumnitrat enthaltenden Lösung mit Bleinitrat erhalten (PIRIA, *A. ch.* [3] **22**, 172). Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser; wird durch heißes Wasser zersetzt. — $C_4H_7O_4N + HCl$. Zerfließliche Prismen (DESSAIGNES, *A.* **83**, 87). Rhombisch (PASTEUR, *A. ch.* [3] **34**, 39; *A.* **82**, 327; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 275). Leicht löslich in Wasser unter hydrolytischer Spaltung (P.). — $C_4H_7O_4N + HBr$. Zerfließliche Krystalle. Löslich in Aceton. Wird durch Wasser hydrolytisch gespalten (VAN DAM, *R.* **16**, 31). — $C_4H_7O_4N + HBr + 2 Br$. *B.* Aus **4** g l-Asparaginsäure,

gelöst in 8 g 48%iger Bromwasserstoffsäure und 6 g Brom in einer Kältemischung (E. FISCHER, RASKE, *B.* **40**, 1056). Braune Nadeln oder Prismen. Verliert schon unter 0° langsam Brom unter Bildung von bromwasserstoffsaurer Asparaginsäure. — $2\,C_4H_7O_4N + H_2SO_4$. Prismen (D.). — Phosphorwolframat. Abgestumpfte Oktaeder (BARBER, *M.* **27**, 396; vgl. auch LEVENE, BEATTY, *H.* **47**, 150).

Funktionelle Derivate der l-Asparaginsäure.

Zur Formulierung der durch Veresterung von l-Asparaginsäure gebildeten Monoalkylester vgl. den von PIUTTI (*G.* **18**, 471, 478; s. auch WEGSCHEIDER, FRANKL, *M.* **27**, 487) für den entsprechend gewonnenen dl-Asparaginsäure-monoäthylester geführten Konstitutionsbeweis.

[l-Asparaginsäure]-β-monomethylester $C_5H_9O_4N = HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus l-Asparaginsäure durch Methylalkohol und Chlorwasserstoff (PIUTTI, MAGLI, *G.* **36** II, 740). — Schuppen. F: 180—181° (Zers.). Löslich in Wasser, siedendem Alkohol, unlöslich in Äther. Einfluß von Temp. und Konzentration auf die optische Drehung der wäßr. Lösung: P., M., — Natriumsalz. Optische Drehung in wäßr. Lösung: P., M., *G.* **36** II, 773. — $Cu(C_5H_8O_4N)_2$. Blaue Blättchen (aus siedendem Wasser).

[l-Asparaginsäure]-dimethylester $C_6H_{11}O_4N = CH_3\cdot O_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von l-Asparagin mit trocknem Methylalkohol und Chlorwasserstoff (E. FISCHER, KÖNIGS, *B.* **40**, 2058). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{15}: 119—120°. — Liefert bei 3-tägigem Erhitzen auf 100° Dioxopiperazin-diessigsäuredimethylester

$CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot HC<\begin{matrix}CO-NH\\NH-CO\end{matrix}>CH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ (Syst. No. 3699).

[l-Asparaginsäure]-β-monoäthylester $C_6H_{11}O_4N = HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus l-Asparaginsäure durch Alkohol und Chlorwasserstoff (CURTIUS, KOCH, *J. pr.* [2] **38**, 473; PIUTTI, MAGLI, *G.* **36** II, 740; s. auch SCHAAL, *A.* **157**, 25). — Blättchen (aus Alkohol oder Wasser). Schmilzt bei 189—190°. Zersetzt sich bei 192° (P., M.). Leicht löslich in Wasser, ziemlich in warmem Alkohol, unlöslich in Äther (P., M.). Einfluß von Temp. und Konzentration auf die optische Drehung der wäßr. Lösung: P., M. — Liefert mit alkoh. Ammoniak l-Asparagin (P., *G.* **16**, 279; **17**, 187; vgl. SCH.) — Natriumsalz. Optische Drehung in wäßr. Lösung: P., M., *G.* **36** II, 774. — $Cu(C_6H_{10}O_4N)_2$. Blättchen (P., M.). — $C_6H_{11}O_4N + HCl$. Nadeln. F: 199—200° (C., K.).

[l-Asparaginsäure]-monoäthylester von unbestimmter Konstitution (ungewiß, ob identisch mit dem β-Monoäthylester der l-Asparaginsäure) $C_6H_{11}O_4N$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Versetzen des (rohen) salzsauren [l-Asparaginsäure]-diäthylesters mit wenig Soda (C., K., *J. pr.* [2] **38**, 473). — $2\,C_6H_{11}O_4N + HCl$. Prismen. F: 180—181°.

[l-Asparaginsäure]-diäthylester $C_8H_{15}O_4N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von l-Asparaginsäure mit absol. Alkohol und Chlorwasserstoff (CURTIUS, KOCH, *B.* **18**, 1293; *J. pr.* [2] **38**, 472; E. FISCHER, *B.* **34**, 452). Beim Kochen von l-Asparagin mit absol. Alkohol und Chlorwasserstoff (C., LANG, *J. pr.* [2] **44**, 562; E. F., KÖNIGS, *B.* **37**, 4599). — Öl. Kp_{11}: 126,5°; D^{17}: 1,089; $[\alpha]_D^{20}$: —9,46°; mit Alkohol, Äther, Benzol in jedem Verhältnis mischbar; leicht löslich in Ligroin, Wasser (E. F.). — Gibt bei der Destillation unter stark vermindertem Druck, besser durch Kochen mit Zinkchlorid bei 15 mm Druck, den Dioxopiperazindiessigsäurediäthylester $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot HC<\begin{matrix}CO-NH\\NH-CO\end{matrix}>CH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 3699) (E. F., Kö.). Liefert mit flüssigem Ammoniak [l-Asparaginsäure]-diamid und Dioxopiperazindiessigsäurediamid (E. F., Kö.). Bei der Reaktion des Hydrochlorids mit Natriumnitrit entsteht Diazobernsteinsäurediäthylester (Syst. No. 3666) (C., KOCH; C., L.; C., MÜLLER, *B.* **37**, 1265). Bei der sukzessiven Einw. von Brom (in Bromwasserstoffsäure) und Stickoxyd wird [unter intermediärer Bildung des Perbromids des l-Asparaginsäure-diäthylester-Hydrobromids (s. u.)] der Diäthylester der d-Brombernsteinsäure (Bd. II, S. 620) gebildet (E. F., RASKE, *B.* **40**, 1054). — $C_8H_{15}O_4N + HCl$. Äußerst zerfließliche Nadeln (aus Alkohol). Erweicht bei 95° (C., KOCH). — $C_8H_{15}O_4N + HBr + 2\,Br$. Rotgelbe Krystallmasse. Schmilzt beim Erwärmen unter Zers. und Entwicklung von Brom, bei höherer Temp. entsteht auch Bromwasserstoff. Leicht löslich in Alkohol und Äther; verwandelt sich mit Wasser in ein gelbrotes Öl (E. F., R.).

[l-Asparaginsäure]-β-monopropylester $C_7H_{13}O_4N = HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus l-Asparaginsäure und Propylalkohol durch HCl (PIUTTI, MAGLI, *G.* **36** II, 742). — Blättchen. F: 200°. Sehr leicht löslich in warmem Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in anderen Solvenzien. Einfluß der Temp. und Konzentration auf die optische Drehung der wäßr. Lösung: P., M. — Natriumsalz. Optische Drehung in wäßr. Lösung: P., M., *G.* **36** II, 776. — $Cu(C_7H_{12}O_4N)_2$. Krystalle.

[l-Asparaginsäure]-β-monoisopropylester $C_7H_{13}O_4N = HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus l-Asparaginsäure und Isopropylalkohol durch HCl (P., M., *G.* **36** II,

743). — Nadeln (aus Wasser). F: 209—210°. Leicht löslich in warmem Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. Einfluß der Temp. und Konzentration auf die optische Drehung der wäßr. Lösung: P., M. — Natriumsalz. Optische Drehung in wäßr. Lösung: P., M., *G.* **36** II, 777. — $Cu(C_7H_{12}O_4N)_2$.

[l-Asparaginsäure]-β-monobutylester $C_8H_{15}O_4N = HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus l-Asparaginsäure und Butylalkohol durch HCl (P., M., *G.* **36** II, 744). — Schuppen. F: 197—198°. Sehr leicht löslich in siedendem Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. Einfluß der Temp. und Konzentration auf die optische Drehung der wäßr. Lösung: P., M. — Natriumsalz. Optische Drehung in wäßr. Lösung: P., M., *G.* **36** II, 778. — $Cu(C_8H_{14}O_4N)_2$. Blaue Blättchen.

[l-Asparaginsäure]-β-monoisobutylester $C_8H_{15}O_4N = HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus l-Asparaginsäure und Isobutylalkohol durch HCl (P., M., *G.* **36** II, 744). — Schuppen. F: 197—198°. Ziemlich löslich in warmem Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. Einfluß der Temp. und Konzentration auf die optische Drehung der wäßr. Lösung: P., M. — Natriumsalz. Optische Drehung in wäßr. Lösung: P., M., *G.* **36** II, 779. — $Cu(C_8H_{14}O_4N)_2$. Krystalle.

[l-Asparaginsäure]-β-monoisoamylester $C_9H_{17}O_4N = HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus l-Asparaginsäure und Isoamylalkohol durch HCl (P., M., *G.* **36** II, 745). — Schuppen. F: 195—196°. Sehr leicht löslich in siedendem Wasser, ziemlich in warmem Essigester, schwer in Alkohol, unlöslich in anderen Solvenzien. Einfluß der Temp. und Konzentration auf die optische Drehung der wäßr. Lösung: P., M. — Natriumsalz. Optische Drehung in wäßr. Lösung: P., M., *G.* **36** II. 780. — $Cu(C_9H_{16}O_4N)_2$.

[l-Asparaginsäure]-β-monoallylester $C_7H_{11}O_4N = HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus l-Asparaginsäure und Allylalkohol durch HCl (P., M., *G.* **36** II, 742). — Nadelförmige gelbliche Krystalle. F: 194—195°. Löslich in Wasser, unlöslich in anderen Solvenzien. Einfluß von Temp. und Konzentration auf die optische Drehung der wäßr. Lösung: P., M. — Natriumsalz. Optische Drehung in wäßr. Lösung: P., M., *G.* **36** II, 775. — $Cu(C_7H_{10}O_4N)_2$. Blaue Blättchen.

In wäßriger Lösung linksdrehende 2-Amino-butanamid-(4)-säure, [l-Asparaginsäure]-β-monoamid, l-β-Asparagin, l-Asparagin, gewöhnliches Asparagin $C_4H_8O_3N_2 = HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. PIUTTI, *G.* **18**, 466, 471.

Vorkommen des l-Asparagins.

l-Asparagin wurde zuerst in den Spargeln (Asparagus officinalis) beobachtet (VAUQUELIN, ROBIQUET, *A. ch.* [1] **57**, 88; vgl. PLISSON, HENRY, *A. ch.* [2] **45**, 305). Ist verbreitet im Pflanzenreich. Findet sich besonders in Keimlingen, in denen es sich namentlich, wenn diese im Dunkeln entwickelt (etioliert) sind, in großer Menge anhäuft; tritt ferner z. B. in Wurzeln, Knollen, Knospen, Zweigen auf (vgl. CZAPEK, Biochemie der Pflanzen, Bd. II [Jena 1905], S. 173, 193, 198, s. auch 204). Untersuchungen über die Entstehung von l-Asparagin in den Pflanzen (die anscheinend größtenteils erst sekundär aus primär gebildeten Eiweißspaltungsprodukten erfolgt) und Anschauungen über seine pflanzenphysiologische Bedeutung im Eiweißstoffwechsel: CZAPEK, Biochemie der Pflanzen, Bd. II [Jena 1905], S. 159, 168, 170, 182—187; O. LÖW, Die chemische Energie der lebenden Zellen, 2. Aufl. [Stuttgart 1906], S. 46—51, 55—58, 66—68; ferner: H. EULER, A. EULER, *C.* **1905** I, 941; ZALESKI, *C.* **1906** II, 894; E. SCHULZE, *C.* **1907** II, 476; BUTKEWITSCH, *C.* **1908** II, 954; *Bio. Z.* **16**, 412; SCURTI DE PLATO, *C.* **1908** II, 1370. l-Asparagin tritt besonders reichlich bei Leguminosen auf; bei etiolierten Keimpflanzen der Lupine wurden bis zu 28% der Keimpflanzen-Trockensubstanz an Asparagin gefunden (vgl. E. SCHULZE, *H.* **24**, 46, 61). — Ausführliches über das Vorkommen von l-Asparagin in Pflanzen s. bei CZAPEK, Biochemie der Pflanzen, Bd. II [Jena 1905] und WEHMER, Die Pflanzenstoffe [Jena 1911].

Bildung des l-Asparagins.

l-Asparagin entsteht aus dem β-Monoäthylester der l-Asparaginsäure (S. 475) und alkoh. Ammoniak (PIUTTI, *G.* **16**, 279; **17**, 187; vgl. *G.* **18**, 471, 478; SCHAAL, *A.* **157**, 25). Aus dem Diamid der l-Asparaginsäure (S. 480) durch kaltes Barytwasser (E. FISCHER, KÖNIGS, *B.* **37**, 4601). — Ein Gemisch gleicher Mengen l- und d-Asparagins entsteht: aus dem β-Monoäthylester der inakt. Asparaginsäure (S. 484) und alkoh. Ammoniak, am besten bei 100° (PIU., *G.* **17**, 127, 188; **18**, 460; vgl. auch SCH.); aus Maleinsäureanhydrid (Syst. No. 2476) und konz. alkoh. Ammoniak bei 105—110° (PIU., *B.* **29**, 2070; *G.* **27** I, 147); aus inakt. Dioxopiperazindiessigsäurediamid $H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot HC{<}^{CO\cdot NH}_{NH\cdot CO}{>}CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ (Syst. No. 3699) und wäßr. Ammoniak bei 100° (KÖRNER, MENOZZI, *G.* **17**, 175, 229; vgl. PIU., *B.* **29**, 2070; *G.* **27** I, 146; E. F., KÖN., *B.* **37**, 4586). Das beim Verdunsten der inaktiven Lösung gleicher Teile von l- und d-Asparagin sich ausscheidende Krystallgemenge der aktiven Asparagine läßt sich mechanisch durch Auslesen trennen (PIU., *G.* **16**, 276, 279; **17**, 186; *B.* **19**,

1691, 1694); Abscheidung von l-Asparagin aus übersättigten inaktiven Lösungen gleicher Teile der beiden aktiven Asparagine durch Einimpfen von einzelnen hemiedrischen (?) Glycinkrystallen: OSTROMYSSLENSKI, *B.* **41**, 3041.

Darstellung des l-Asparagins.

Zur Darst. von l-Asparagin (vgl. dazu auch: BUCHNER, *J.* **1862**, 310; v. GORUP-BESANEZ, *A.* **125**, 292) aus asparaginreichem Pflanzenmaterial, wie Wickenkeimlingen (vgl. PIRIA, *A. ch.* [3] **22**, 161, 162; *A.* **68**, 343; s. auch PIUTTI, *G.* **16**, 276; **17**, 182; *B.* **19**, 1691) usw., dampft man die durch Erhitzen von den koagulierbaren Eiweißstoffen befreiten asparaginhaltigen Säfte oder Extrakte zum Sirup ein, aus dem sich nach einiger Zeit l-Asparagin-Krystalle ausscheiden, die leicht von der Mutterlauge getrennt und durch Umkrystallisieren gereinigt werden können. Man kann aber auch die Säfte und Extrakte mit Bleiessig versetzen, die vom Niederschlag abfiltrierte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff vom gelösten Blei befreien, sie dann mit Natronlauge neutralisieren und zum Sirup, aus dem sich l-Asparagin ausscheidet, eindunsten; bei asparaginarmem Material fällt man die vom Bleiniederschlag abfiltrierte Flüssigkeit mit Mercurinitratlösung (hergestellt durch Behandlung von käuflichem Mercurinitrat mit Wasser und etwas Salpetersäure), wobei man zur vollständigen Ausfällung des l-Asparagins die Flüssigkeit durch etwas Natronlauge neutralisiert, filtriert den Niederschlag ab, zersetzt ihn, in Wasser verteilt, durch H_2S, neutralisiert das Filtrat vom Quecksilbersulfid mit NH_3 und dunstet es unter dauernder Neutralhaltung zum Sirup ein, aus dem sich Krystalle von l-Asparagin ausscheiden, das man durch Umkrystallisieren, ev. auch (besonders zur Trennung von Allantoin) durch Überführung in l-Asparagin-Kupfer, reinigt (E. SCHULZE, *B.* **15**, 2855; E. SCHU., BOSSHARD, *H.* **9**, 422; E. SCHU., WINTERSTEIN in ABDERHALDENS Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. II [Berlin und Wien **1910**], S. 511).

Physikalische Eigenschaften des l-Asparagins (auch Salzbildungsvermögen).

Rhombisch bisphenoidisch (PASTEUR, *A. ch.* [3] **31**, 72; GROTH, *Ann. d. Physik* **135**, 651; GRATTAROLA, *G.* **16**, 276; **17**, 183; *B.* **19**, 1691; *Z. Kr.* **20**, 618; LA VALLE, *G.* **17**, 176, 230; SCACCHI, *B.* **29**, 2071; *G.* **27** I, 148; HANKEL, LINDENBERG, *Z. Kr.* **27**, 516; POPOW, *Z. Kr.* **32**, 503; *Groth, Ch. Kr.* **3**, 278); mit d-Asparagin (abgesehen von der Stellung der hemiedrischen Flächen) krystallographisch identisch (FREUNDLER, *C. r.* **125**, 657). — Enthält $1H_2O$, das über 100° entweicht (LIEBIG, *A.* **7**, 147; MARCHAND, *J. pr.* [1] **20**, 264; E. SCHULZE, BOSSHARD, *H.* **9**, 425). Ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 52). Fast geschmacklos (vgl. PIUTTI, *G.* **16**, 276; **17**, 182; *B.* **19**, 1691; PAST., *C. r.* **103**, 138). — Schmilzt, im geschlossenen Röhrchen von Zimmertemperatur an erhitzt, unter Zers. bei 226—227°; in ein 226° warmes Bad getaucht, schmilzt es erst bei 234—235° (MICHAEL, *B.* **28**, 1632). — $D_4^{14,8}$: 1,543 (PIU., *G.* **34**, II, 43).

Die gesättigte wäßr. l-Asparaginlösung enthält auf 100 Tle. Wasser

bei	0°	10,5°	28°	40°	50°	78°	100°
Tle. wasserfreies l-Asparagin	0,835	1,579	3,11	5,05	7,90	24,58	46,42
Tle. wasserhaltiges l-Asparagin	0,95	1,79	3,53	5,73	8,97	27,93	52,75

(GUARESCHI, *G.* **6**, 387). Die gesättigte wäßr. l-Asparaginlösung enthält 1 Tl. wasserhaltiges l-Asparagin gelöst

bei	0°	10,5°	28°	40°	50°	78°	100°
in Tln. Wasser	105,26	55,86	28,32	17,45	11,11	3,58	1,89

(GUA.). Die gesättigte wäßr. l-Asparaginlösung enthält 1 Tl. wasserfreies l-Asparagin gelöst bei 10° in 82 Tln., bei 20° in 47 Tln. Wasser (BECKER, *B.* **14**, 1030). Die gesättigte wäßr. l-Asparaginlösung enthält auf 100 Tle. Wasser

bei	0,7°	7,9°	17,5°	28,0°	41,4°	55,5°	71,7°	98,0°
Tle. wasserhaltiges l-Asparagin. . .	0,9546	1,4260	2,1400	3,1710	5,6500	10,6500	19,8380	52,4750

(BRESLER, *Ph. Ch.* **47**, 613). — Asparagin löst sich nicht in kaltem absol. Alkohol (PLISSON, HENRY, *A. ch.* [2] **45**, 310). Löslich in verflüssigtem Ammoniak (SHERRY, *C.* **1908** I, 200).

Lichtbrechungsvermögen der l-Asparaginkrystalle: GROTH, *Ann. d. Physik* **135**, 651; GRATT., *Z. Kr.* **20**, 618; KANONNIKOW, *J. pr.* [2] **31**, 354. — l-Asparagin dreht in wäßr. Lösung die Polarisationsebene des Lichtes nach links (PASTEUR, *A. ch.* [3] **31**, 73). Für die wäßr. Lösung ist:

$[\alpha]_D^{20}$: —5,95° bei p = 0,705 (bezogen auf wasserfreies l-Asparagin)
„ —5,42° „ „ 1,049 „ „ „ „
„ —5,30° „ „ 1,409 „ „ „ „

(BECKER. *B.* **14**, 1030). $[\alpha]_D^{15-20}$: $-5,43^0$ (bei gesättigter Lösung) (PIUTTI, *G.* **16**, 278; **17**, 185; *B.* **19**, 1693). Zur Drehung in wäßr. Lösung vgl. auch CHAMPION, PELLET, *C. r.* **82**, 819; *J.* **1876**, 151. Zeigt in alkal. Lösung ebenfalls Linksdrehung (PAST.; CHAM., PELL.; BECK.). Bei Zugabe verd. Essigsäure zur wäßr. l-Asparaginlösung wird die spez. (Links-) Drehung erst vermindert, dann tritt Inaktivität und zuletzt Rechtsdrehung ein (BECK.; vgl. CHAM., PELL.). Dreht in salzsaurer, schwefelsaurer, salpetersaurer Lösung nach rechts (PAST.; CHAM., PELL.; BECK.). Zur optischen Drehung in Säuren vgl. auch bei WINKELBLECH, *Ph. Ch.* **36**, 562.

Spezifische Drehung von l-Asparagin in verd. Säuren nach BECKER:
Auf 1 Mol.-Gew. wasserfreies l-Asparagin + 300 Mol.-Gew. Wasser:

Mol.-Gew. HCl	$[\alpha]_D^{20}$	Mol.-Gew. H_2SO_4	$[\alpha]_D^{20}$	Mol.-Gew. $C_2H_4O_2$	$[\alpha]_D^{20}$
1	$+26,42^0$	1	$+29,54^0$	1	$-3,49^0$
2	$+31,52^0$			2	$-3,10^0$
3	$+31,91^0$	3	$+32,03^0$		
5	$+32,28^0$	5	$+34,31^0$	5	$-1,45^0$
10	$+33,27^0$	10	$+35,45^0$	10	0^0
20	$+34,26^0$			20	$+2,63^0$

$[\alpha]_D^{20}$ in verflüssigtem Ammoniak: $-27,1^0$ (c = 16,4) (SHERRY, *C.* **1908** I, 200). Einw. alkal. Kupferlösung auf das Drehungsvermögen: GROSSMANN, *C.* **1907** I, 25. — Absorptionsvermögen für ultraviolettes Licht: MAGINI, *R. A. L.* [5] **12** II, 298; *C.* **1904** II, 935.

Molekulare Verbrennungswärme für wasserfreies l-Asparagin bei konstantem Vol.: 463,8 Cal., bei konst. Druck: 463,5 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **44**, 388; vgl. BERTHELOT, ANDRÉ, *Bl.* [3] **4**, 226; *A. ch.* [6] **22**, 10). — Elektrocapillare Wirkung: GOUY, *C. r.* **132**, 823; *A. ch.* [8] **8**, 333. — l-Asparagin reagiert sauer (PLISSON, HENRY, *A. ch.* [2] **45**, 310; PIRIA, *A. ch.* [3] **22**, 164; *A.* **68**, 344; CLAASSEN, *J.* **1894**, 1125; H. SCHIFF, *A.* **310**, 32; vgl. H. MEYER, *M.* **21**, 921). Braucht in der Hitze mehr Alkali zur Neutralisation als in der Kälte (DEGENER, *C.* **1897** II, 936; H. MEY.; vgl. auch PL., HENRY; CL.). Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* **8**, 483; WINKELBLECH, *Ph. Ch.* **36**, 563; WALKER, *Ph. Ch.* **51**, 714; vgl. LUNDÉN, *Ph. Ch.* **54**, 556. l-Asparagin ist ein amphoterer Elektrolyt; Ermittlung der Affinität des l-Asparagins zu Säuren durch Bestimmung der Hydrolyse des salzsauren Salzes mittels Esterspaltung: WALK., *Ph. Ch.* **4**, 331; WINK., *Ph. Ch.* **36**, 579; LU., *Ph. Ch.* **54**, 539, 541, 546; vgl. *C.* **1907** I, 605, mittels Inversion des Rohrzuckers: WALK., ASTON, *Soc.* **67**, 582, mittels Leitfähigkeitsmessungen: WALK., *Ph. Ch.* **4**, 335; WINK., *Ph. Ch.* **36**, 562; Ermittlung der Affinität des l-Asparagins zu Basen durch Bestimmung der Hydrolyse des Natriumsalzes mittels Leitfähigkeitsmessungen: WINK., *Ph. Ch.* **36**, 561; des Bariumsalzes mittels Esterspaltung: LU., *Ph. Ch.* **54**, 554; vgl. *C.* **1907** I, 605. Eine alkal. Lösung von 1 Mol.-Gew. Asparagin vermag 1 Mol.-Gew. Kupferoxyd in Lösung zu halten (HOFMEISTER, *A.* **189**, 39).

Verhalten des l-Asparagins.

Beim Erhitzen von l-Asparagin in Glycerin entsteht Ammoniak (GUARESCHI, *G.* **6**, 380; OECHSNER DE CONINCK, CHAUVENET, *C.* **1905** II, 117). l-Asparagin gibt bei der Einw. äquimolekularer Mengen Natriumhypochlorit in Wasser unter Kühlung eine Lösung, welche beim Erwärmen Formylessigsäureamid, NH_3, CO_2 und NaCl liefert (LANGHELD, *B.* **42**, 2361, 2370). Wird von 1 Mol.-Gew. Kaliumhypobromit oder $^1/_2$ Mol.-Gew. Bariumhypobromit auf 1 Mol.-Gew. l-Asparagin in alkal. Lösung nur zum kleinen Teil angegriffen unter Bildung von Oxalsäure, CO_2 und NH_3; werden 3 Mol.-Gew. Kaliumhypobromit verwendet, so entsteht neben viel CO_2 und wenig Oxalsäure ziemlich viel Bromoform (VAN DAM, *R.* **16**, 28, 30, 32). Brom wirkt auf in Wasser verteiltes l-Asparagin heftig ein und bildet Bromoform, Di- und Tribromacetamid, CO_2, HBr, NH_4Br und eine bei 105—110° schmelzende (nicht näher untersuchte) Substanz (GUA., *G.* **6**, 375; *J.* **1876**, 776). Bei der Oxydation von l-Asparagin durch Kaliumpermanganat in Gegenwart von Ammoniak und Ammoniumsulfat entsteht Harnstoff (HOFMEISTER, *A. Pth.* **37**, 426; *C.* **1896** II, 389). Salpetrige Säure erzeugt l-Äpfelsäure (PIRIA, *A. ch.* [3] **22**, 174; *A.* **68**, 348; PASTEUR, *A. ch.* [3] **34**, 46; *A.* **82**, 330; WALDEN, *B.* **28**, 2771). Beim Einleiten von Nitrosylchlorid in eine Lösung von l-Asparagin in konz. Salzsäure werden (linksdrehende) l-Chlorbernsteinsäure, Fumarsäure und Ammoniumchlorid gebildet (TILDEN, FORSTER, *Soc.* **67**, 492; TI., MARSHALL, *Soc.* **67**, 494; WALD.). Mit Nitrosylbromid entsteht (zunächst in Form ihres Monoamids) (linksdrehende) l-Brombernsteinsäure (WALD.). l-Asparagin wird langsam schon bei der Einw. von Wasser in der Hitze, namentlich unter Druck (PLISSON, HENRY, *A. ch.* [2] **45**, 309, 311; BOUTRON-CHARLARD, PELOUZE, *A. ch.* [2] **52**, 101; *A.* **6**, 84; B. SCHULZE, *L. V. St.* **29**, 235, 236; *J.* **1883**, 1082; BERTHELOT, ANDRÉ, *A. ch.* [6] **11**, 323), rascher beim Behandeln mit

Basen (PL., *A. ch.* [2] **36**, 179, 183; PL., HENRY, *A. ch.* [2] **45**, 311; BOU.-CHAR., PELOU., *A. ch.* [2] **52**, 97; *A.* **6**, 81; LIEBIG, *A.* **26**, 125; B. SCHU.; BERTH., AN.) oder Säuren (PL., HENRY, *A. ch.* [2] **45**, 315; PIRIA, *A. ch.* [3] **22**, 169; *A.* **68**, 346; DESSAIGNES, *A.* **83**, 83; B. SCHU.; H. SCHIFF, *B.* **17**, 2929; BERTH., AN.) zu l-Asparaginsäure verseift. Beim mehrstündigen Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. Salzsäure (D: 1,107) auf 170—180° erhält man dl-Asparaginsäure (PIUTTI, *B.* **19**, 1694; *G.* **16**, 279; **17**, 186). — Liefert bei der Einw. von Methyljodid und Kalilauge in wäßr. methylalkoh. Lösung Fumaramidsäure (MICHAEL, WING, *Am.* **6**, 419) und Tetramethylammoniumjodid (GRIESS, *B.* **12**, 2118). Bei der Behandlung mit wäßr. Formaldehydlösung können entstehen Monomethylen-l-asparagin (S. 480), Dimethylen-l-asparagin (S. 480) (H. SCHIFF, *A.* **310**, 27, 30) oder polymolekulares „Trimethylen-l-asparagin" $(C_7H_{10}O_4N_2)_x$ (amorphe Masse, die sich bei 203° unter Aufschäumen zersetzt) (H. EULER, A. EULER, *C.* **1905** I, 941). Kohlensäure in Gegenwart von Kalkmilch gibt das Calciumsalz der [l-Asparagin]-carbonsäure $HO_2C \cdot CH(NH \cdot CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (SIEGFRIED, *H.* **46**, 407; SIEG., NEUMANN, *H.* **54**, 431). l-Asparagin liefert beim Eindampfen mit Kaliumcyanat in wäßr. Lösung und nachfolgendem Behandeln des Reaktionsproduktes mit Salzsäure Ureidobernsteinsäuremonoamid $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (S. 482) (GUARESCHI, *G.* **7**, 404; *B.* **10**, 1747; vgl. auch PIUTTI, *B.* **19**, 1693; *G.* **16**, 278; **17**, 185). Beim Schmelzen mit Harnstoff entsteht Anhydroureidobernsteinsäureamid $\begin{matrix} OC \cdot NH \\ HN \cdot CO \end{matrix} > CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (Syst. No. 3697) (GRIMAUX, *C. r.* **80**, 828; *A. ch.* [5] **11**, 400; *B.* **8**, 545; GUA., *G.* **5**, 246; **6**, 370; *B.* **8**, 1199; **9**, 1435; vgl. auch PIU.). Beim Erhitzen von l-Asparagin mit Benzoesäureanhydrid und Kieselgur auf 110° wird das Benzoylderivat eines polypeptidartigen Prod. gebildet (SASAKI, *B. Ph. P.* **10**, 120).

Biochemisches Verhalten. l-Asparagin wird in wäßr. Lösung bei Gegenwart von Wickensaft zu bernsteinsaurem Ammonium vergoren (PIRIA, *A. ch.* [3] **22**, 167, 168; *A.* **68**, 345; vgl. auch KIESEL, *H.* **60**, 476). Wird durch Blumenerde oder das in derselben enthaltene Buttersäurebakterium in Ammoniak und flüchtige Fettsäuren, vor allem Propionsäure, gespalten (EFFRONT, *C. r.* **148**, 238). Liefert bei der Gärung in Gegenwart von Bierhefe Ammoniak und flüchtige Fettsäuren, vor allem Propionsäure (EFF., *C. r.* **146**, 780; *C.* **1908** II, 548; **1909** I, 1663; vgl. F. EHRLICH, *Bio. Z.* **18**, 417 Anm.). Bei der Zers. durch Fäulnisbakterien entstehen Bernsteinsäure, Propionsäure und Ameisensäure (NEUBERG, CAPPEZZUOLI, *Bio. Z.* **18**, 424). In Gegenwart von rohem Casein wird zuerst l-asparaginsaures Ammonium, dann erst bernsteinsaures Ammonium gebildet (DESSAIGNES, *C. r.* **31**, 432; *J.* **1850**, **414**). l-Asparagin wird durch den Bacillus proteus vulgaris anaerob in Buttersäure, Essigsäure, Kohlendioxyd und Ammoniak zerlegt (NAWIASKY, *C.* **1908** II, 340). Das Enzym der Seidenraupe macht aus l-Asparagin Ammoniak frei (TAKEUCHI, INOUYE, *C.* **1909** II, 635). Durch zerriebene Organe wird aus l-Asparagin der gesamte Amidstickstoff als Ammoniak abgespalten (LANG, *B. Ph. P.* **5**, 323, 342).

Pflanzenphysiologisches s. bei Vorkommen S. 476.

l-Asparagin steigert beim pankreaslosen Hunde die Zuckerausfuhr (EMBDEN, SALOMON, *B. Ph. P.* **6**, 67).

Weiteres über biochemisches Verhalten des l-Asparagins vgl. in ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. IV [Berlin 1911], S. 599—603.

Nachweis und Bestimmung des l-Asparagins.

Farbenreaktion. l-Asparagin gibt mit Alkali und wenig Kupfersalz blauviolette Färbung (H. SCHIFF, *A.* **310**, 37); der Stich ins Violette ist aber sehr gering (E. FISCHER, *B.* **35**, 1105).

Nachweis. Zum Nachweis von l-Asparagin dienen neben seiner Krystallform, durch die es auch mikrochemisch identifiziert werden kann, die folgenden Merkmale: l-Asparagin enthält 1 Mol. (= 12%) Krystallwasser, das es über 100°, unter Trübewerden der Krystalle, verliert (Unterschied gegenüber dem wasserfreien Glutamin und Allantoin). Es liefert beim Erhitzen mit Basen, sowie mit Säuren Ammoniak. Die wäßr. Lösung von l-Asparagin wird durch Mercurinitrat gefällt; sie löst beim Erwärmen Kupferhydroxyd zu einer tiefblauen Lösung, aus der sich beim Erkalten l-Asparagin-Kupfer abscheidet (Unterschied gegenüber Allantoin) (E. SCHULZE, *Fr.* **22**, 325; E. SCHU., BOSSHARD, *H.* **9**, 423; E. SCHU., WINTERSTEIN in ABDERHALDENS Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. II [Berlin u. Wien 1910], S. 512).

Bestimmung. Die Bestimmung gründet sich darauf, daß 1 Mol.-Gew. l-Asparagin beim Erhitzen mit verd. Mineralsäuren unter Übergang in l-Asparaginsäure 1 Mol.-Gew. Ammoniak liefert (vgl. SACHSSE, *J. pr.* [2] **6**, 119). Man befreit den zu untersuchenden asparaginhaltigen Pflanzenextrakt zunächst möglichst von anderen, beim Erhitzen mit verd. Säuren Ammoniak liefernden Substanzen (Proteinen), setzt dann pro 100 ccm Extrakt 8—10 ccm konz. Salzsäure oder $2^1/_2$—3 ccm konz. Schwefelsäure zu, kocht 2 Stdn., neutralisiert nach

dem Erkalten annähernd mit Natronlauge, unterwirft die Flüssigkeit hierauf unter Zusatz von Magnesia der Destillation (am besten im Vakuum oder unter Durchleiten von ammoniakfreier Luft) und fängt das übergehende Ammoniak in titrierter Säure auf; von dem so ermittelten Ammoniak ist diejenige Ammoniakmenge, die sich schon vor dem Erhitzen mit Säuren in dem Extrakt vorfindet (über Bestimmung von Ammoniak in Gegenwart von l-Asparagin vgl. auch: E. SCHULZE, *Fr.* **21**, 18; **23**, 13; BOSSHARD, *Fr.* **22**, 329), abzuziehen (E. SCHU., *J. pr.* [2] **31**, 238, 244, 245; E. SCHU., WINTERSTEIN in ABDERHALDENS Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. II [Berlin u. Wien 1910], S. 514). In dem für l-Asparagin bestimmten Ammoniak ist auch das von etwa (meist nur in sehr geringer Menge) gleichzeitig anwesendem, pflanzenphysiologisch dem l-Asparagin gleichwertigen Glutamin gelieferte Ammoniak inbegriffen; da die Möglichkeit nicht auszuschließen ist, daß auch noch andere, beim Erhitzen mit Säuren Ammoniak liefernde Substanzen sich in dem Extrakt befinden, die durch die Vorbehandlung nicht entfernt wurden, und die das Resultat fälschen, so empfiehlt sich ein Vergleich der nach vorstehender Methode festgestellten Menge l-Asparagin mit dem aus dem Extrakt in Substanz isolierbaren l-Asparagin (vgl.: E. SCHU., UMLAUFT, *Landw. Jahrb.* **5**, 843; E. SCHU., BOSS., *H.* **9**, 436 Anm.; E. SCHU., *J. pr.* [2] **31**, 242, 246; *L. V. St.* **55**, 38; *C.* **1907** II, 476; E. SCHU., WINT.).

Salzartige Verbindungen des l-Asparagins.

Verbindungen mit Basen: $Cu(C_4H_7O_3N_2)_2$. Blauer Niederschlag. Fast unlöslich in kaltem Wasser (PIRIA, *A. ch.* [3] **22**, 164; *A.* **68**, 344). — $AgC_4H_7O_3N_2$ (DESSAIGNES, CHAUTARD, *J. pr.* [1] **45**, 52; *J.* **1847/48**, 819). — $Ca(C_4H_7O_3N_2)_2$. Amorph (DESSAIGNES, *A. ch.* [3] **34**, 149; *A.* **82**, 237). — $Zn(C_4H_7O_3N_2)_2$. Schuppen (DESS., CHAU.). — $Cd(C_4H_7O_3N_2)_2$. Prismen (DESS.). — *Verbindungen mit Säuren:* $2\,C_4H_8O_3N_2 + HCl$ (DESS.). — $C_4H_8O_3N_2 + HCl$ (DESS.). — Phosphorwolframat $5\,C_4H_8O_3N_2 + 2\,H_3PO_4 + 22\,WO_3 + 10\,H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (BARBER, *M.* **27**, 392). — Oxalat $C_4H_8O_3N_2 + C_2H_2O_4 + 3\,H_2O$. Krystalle (DESS., CHAU.). — d-Tartrat. Krystalle. [l-Tartrat war nicht krystallisiert zu erhalten] (PASTEUR, *A. ch.* [3] **38**, 468; *J.* **1853**, 419). — Pikrat s. Syst. No. 523. — *Verbindungen mit Salzen:* $C_4H_8O_3N_2 + 2\,AgNO_3$. Krystalle (DESS., CHAU.). — $C_4H_8O_3N_2 + 2\,HgCl_2$. Prismen (DESS.).

[l-Asparaginsäure]-diamid $C_4H_9O_2N_3 = H_2N\cdot CO\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Diäthylester der l-Asparaginsäure (S. 475) und flüssigem trocknem Ammoniak im geschlossenen Rohr bei Zimmertemperatur, neben Dioxopiperazindiessigsäurediamid (Syst. No. 3699) (E. FISCHER, KOENIGS, *B.* **35**, 1106; **37**, 4599). — Krystalle. F: 131° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser, heißem Methylalkohol, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol. Dreht in wäßr. oder methylalkoholischer Lösung schwach nach links. — Wird durch kaltes Barytwasser unter Bildung von l-Asparagin gespalten. Gibt mit alkal. Kupfersalzlösung violettrote Färbung.

Monomethylen-l-asparagin $C_5H_8O_3N_2 = CH_2{:}N\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Zusammenbringen äquimolekularer Mengen l-Asparagin und Formaldehyd in wäßr. Lösung (SCHIFF, *A.* **310**, 30). — Schuppen oder Krystallwarzen. Bei 14° in 41 Tln. Wasser löslich. $[\alpha]_D$: —47,39° in wäßr. Lösung (p = 5,2), in alkal. Lösung höher. — $Cu(C_5H_7O_3N_2)_2 + 5\,H_2O$. Dunkelblaue Nadeln. In Wasser leicht löslich.

Dimethylen-l-asparagin $C_6H_8O_3N_2 = CH_2{:}N\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot N{:}CH_2$. *B.* Durch Zusammenbringen von 10 Tln. l-Asparagin mit etwa 40 Tln. 25—30%iger Formaldehydlösung (SCHIFF, *A.* **310**, 27). — Weißes amorphes Pulver, $1H_2O$ enthaltend. — Verliert an der Luft Formaldehyd und geht schließlich (über Schwefelsäure) in Monomethylen-l-asparagin über. — $Cu(C_6H_7O_3N_2)_2 + 1^1/_2\,H_2O$. Blaues Pulver. In Wasser sehr wenig löslich.

Chloracetyl-[l-asparaginsäure]-diäthylester $C_{10}H_{16}O_5NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus [l-Asparaginsäure]-diäthylester und Chloracetylchlorid in Äther bei Gegenwart von Sodalösung (E. FISCHER, KOENIGS, *B.* **37**, 4588). — Spieße (aus Alkohol); Nadeln (aus Petroläther). F: 46—47°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, warmem Petroläther, sehr leicht in Alkohol, Äther. — Liefert beim Erwärmen mit konz. alkoh. Ammoniak auf 100° Anhydroglycylasparagin $H_2C{<}{}^{NH\cdot CO}_{CO\cdot NH}{>}CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ (Syst. No. 3697), mit verd. alkoh. Ammoniak Anhydroglycylasparaginsäureäthylester.

Chloracetyl-l-asparagin $C_6H_9O_4N_2Cl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus l-Asparagin und Chloracetylchlorid in Äther bei Gegenwart von Natronlauge (E. FI., KOE., *B.* **37**, 4587). — Nadeln (aus Wasser). F: 148—149° (korr.). Löslich in ca. 10 Tln. kaltem Wasser, sehr leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Aceton, sehr wenig in Äther,

Petroläther, Chloroform. — Liefert beim Erhitzen mit 25%igem wäßr. Ammoniak auf 100° Glycyl-l-asparagin.

Chloracetyl-[l-asparaginyl]-chlorid $C_6H_8O_3N_2Cl_2$ = $CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH(COCl)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Chloracetyl-l-asparagin in Acetylchlorid mit Phosphorpentachlorid unter Kühlung (E. Fi., Koe., *B.* **40**, 2055). — Fest. Löslich in kaltem Wasser unter Rückbildung von Chloracetyl-l-asparagin.

Chloracetyl-[l-asparaginyl]-l-leucin $C_{12}H_{20}O_5N_3Cl$ = $CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH[CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch vorsichtige Verseifung seines Äthylesters mit Alkali (E. Fi., Koe., *B.* **40**, 2056). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt unscharf gegen 167° (korr.) unter Rotfärbung. — Liefert mit flüssigem Ammoniak Glycyl-[l-asparaginyl]-l-leucin. Schmeckt nicht bitter.

Chloracetyl-[l-asparaginyl]-[l-leucin]-äthylester $C_{14}H_{24}O_5N_3Cl$ = $CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH[CO\cdot NH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Chloracetyl-[l-asparaginyl]-chlorid und [l-Leucin]-äthylester in Äther (E. Fi., Koe., *B.* **40**, 2056). — Nadeln (aus Wasser). F: 166—167° (korr.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und heißem Wasser, sehr wenig in Äther. Dreht in alkoh. Lösung ziemlich stark nach links. Schmeckt sehr bitter.

[α-Brom-isocapronyl]-l-asparaginsäure $C_{10}H_{16}O_5NBr$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (wahrscheinlich Gemisch von Diastereoisomeren). *B.* Durch Verseifung ihres Diäthylesters mit Natronlauge (E. Fi., Koe., *B.* **37**, 4592). — Kugelige Krystallaggregate (aus heißem Wasser). F: 152—154° (korr.). Löslich in 3 Tln. siedendem und 12 Tln. kaltem Wasser; sehr leicht löslich in Alkohol, Äther. — Gibt mit wäßr. Ammoniak (D: 0,91) Leucyl-l-asparaginsäure.

[α-Brom-isocapronyl]-[l-asparaginsäure]-diäthylester $C_{14}H_{24}O_5NBr$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (wahrscheinlich Gemisch von Diastereoisomeren). *B.* Aus [l-Asparaginsäure]-diäthylester und dl-α-Brom-isocapronylchlorid in Äther bei Gegenwart von Sodalösung (E. Fi., Koe., *B.* **37**, 4592). — Blättchen (aus Alkohol). F: 61—62° (korr.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in heißem Wasser.

[d-α-Brom-isocapronyl]-l-asparagin $C_{10}H_{17}O_4N_2Br$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus l-Asparagin und dl-α-Brom-isocapronylchlorid in Gegenwart von Natronlauge, neben dem (schwerer löslichen) [l-α-Brom-isocapronyl]-l-asparagin; man trennt die Diastereoisomeren durch fraktionierte Fällung der alkal. Lösung mittels Salzsäure (E. Fi., Koe., *B.* **37**, 4590; **40**, 2049). — Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser); wird bei 75° im Vakuum wasserfrei. Schmilzt wasserfrei unter Zers. bei 146—148° (korr.). Löslich in 2—3 Tln. siedendem Wasser, in 100—150 Tln. Wasser von 25°. $[\alpha]_D^{20}$: +15,7° (0,2506 g wasserfreie Substanz in 0,8902 g n-Natronlauge und Wasser zu 4,4106 g gelöst). — Liefert mit wäßr. Ammoniak [l-Leucyl]-l-asparagin. Gibt mit Acetylchlorid die Verbindung $C_{10}H_{16}O_4N_2$ (s. u.).

[l-α-Brom-isocapronyl]-l-asparagin $C_{10}H_{17}O_4N_2Br$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* siehe oben bei [d-α-Brom-isocapronyl]-l-asparagin. — Krystalle (aus Wasser). Löslich in 200—300 Tln. Wasser von 25°; $[\alpha]_D^{20}$: —30,1° (0,2092 g in 0,7400 g n-Natronlauge und Wasser zu 3,6676 g gelöst) (E. Fi., Koe., *B.* **40**, 2050). — Liefert mit wäßr. Ammoniak [d-Leucyl]-l-asparagin. Gibt mit Acetylchlorid die Verbindung $C_{10}H_{16}O_4N_2$ (s. u.).

Verbindung $C_{10}H_{16}O_4N_2$. *B.* Aus [d-α-Brom-isocapronyl]-l-asparagin oder aus [l-α-Brom-isocapronyl]-l-asparagin, sowie aus einem Gemisch der Diastereoisomeren beim Schütteln mit Acetylchlorid (E. Fi., Koe., *B.* **40**, 2054). — Krystallinischer Niederschlag (aus Aceton + Wasser). Schmilzt unter Zers. bei 128—130° (korr.). Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in heißem Wasser (anscheinend unter Zers.). Leicht löslich in verd. kaltem Alkali; wird aus dieser Lösung durch Säuren wieder gefällt. Scheint optisch inaktiv zu sein. — Gibt beim Kochen mit Alkali Ammoniak. Zersetzt sich beim Kochen mit verd. Schwefelsäure, wobei neben anderen Produkten Isocapronsäure zu entstehen scheint.

Fumaryl-di-[l-asparaginsäure]-tetraäthylester $C_{20}H_{30}O_{10}N_2$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus [l-Asparaginsäure]-diäthylester und Fumarylchlorid in Äther (E. Fi., Koe., *B.* **37**, 4597). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 195° (korr.). Sehr wenig löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol. — Gibt beim Erhitzen mit methylalkoh. Ammoniak auf 100° mehrere krystallinische Produkte.

Carboxy-l-asparaginsäure, [l-Asparaginsäure]-carbonsäure $C_5H_7O_6N$ = $HO_2C\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Calciumsalz entsteht aus l-Asparaginsäure und Kohlendioxyd in Gegenwart von Kalkmilch (Siegfried *H.* **46**, 406; Sieg., Neumann, *H.* **54**, 431). — $Ca_3(C_5H_4O_6N)_2 + 2H_2O$ (Sieg.).

Optisch aktive (?) Ureidobernsteinsäure, ganz oder teilweise racemisierte Carbaminyl-asparaginsäure $C_5H_8O_5N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim 6—10-stdg. Kochen von l-Asparaginsäure mit Harnstoff und Barytwasser (LIPPICH, *B.* **41**, 2958, 2966; vgl. auch PIUTTI, *G.* **17**, 185; s. aber auch PIU., *G.* **16**, 278; *B.* **19**, 1963). — Tafeln oder Prismen (aus Wasser oder 50%igem Alkohol). Schmilzt bei 162° (im geschlossenen Capillarrohr); löslich bei 20° in 270 Tln. Wasser und in ca. 1000 Tln. Alkohol (L.). — Gibt beim Kochen mit verd. Salzsäure oder beim Stehen in der Kälte mit konz. Säure Anhydroureidobernsteinsäure $\begin{matrix}OC\cdot NH\\HN\cdot CO\end{matrix}\!\!>CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Syst. No. 3697) (L.). — $CuC_5H_6O_5N_2 + H_2O$ (L.). — $Ag_2C_5H_6O_5N_2$. Nadeln. Schwer löslich (L.).

Carboxy-l-asparagin, [l-Asparagin]-carbonsäure $C_5H_8O_5N_2 = HO_2C\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Das Calciumsalz entsteht aus l-Asparagin und Kohlendioxyd in Gegenwart von Kalkmilch (SIEG., *H.* **46**, 407; SIEG., NEUM., *H.* **54**, 431). — $CaC_5H_6O_5N_2$ (SIEG.).

Carbäthoxy-l-asparagin, [l-Asparagin]-carbonsäureäthylester $C_7H_{12}O_5N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus l-Asparagin, gelöst in Natronlauge, und Chlorameisensäureäthylester in Gegenwart von Soda (KOENIGS, MYLO, *B.* **41**, 4443). — Prismen (aus Alkohol). F: 169—171° (korr.). Leicht löslich in heißem Wasser, heißem Alkohol, schwer in Aceton, sehr wenig in Äther.

Optisch aktives (?) Ureidobernsteinsäuremonoamid, ganz oder teilweise racemisiertes Asparagin-carbonsäureamid $C_5H_9O_4N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man verdunstet eine wäßr. Lösung von l-Asparagin und Kaliumcyanat zum Sirup, löst diesen in wenig Wasser und übersättigt mit Salzsäure (D: 1,12) (GUARESCHI, *G.* **7**, 404; *B.* **10**, 1747; vgl. auch PIUTTI, *B.* **19**, 1693; *G.* **16**, 278; **17**, 185). — Prismen. Schmilzt unter Zers. bei 137—138°, dabei in Anhydroureidobernsteinsäureamid (Syst. No. 3697) übergehend (GUA.). Fast unlöslich in Alkohol und Äther; 100 Tle. Wasser von 23° lösen 5,4 Tle. (GUA.). — Beim Kochen mit Salzsäure entsteht Anhydroureidobernsteinsäure (GUA.).

Glycyl-l-asparagin $C_6H_{11}O_4N_3 = H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen des Chloracetyl-l-asparagins mit 25%igem wäßr. Ammoniak auf 100° (E. FISCHER, KOENIGS, *B.* **37**, 4587). — Nadeln (aus Wasser + Alkohol) von schwach säuerlichem Geschmack. Schmilzt unter Zers. bei 216° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol. Dreht in wäßr. Lösung schwach nach links. Die wäßr. Lösung rötet Lackmus. — Gibt in alkal. Lösung mit Kupfersalz eine rotviolette Färbung.

Glycyl-[l-asparaginyl]-l-leucin $C_{12}H_{22}O_5N_4 = H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH[CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Chloracetyl-[l-asparaginyl]-l-leucin und flüssigem Ammoniak im Druckrohr bei gewöhnlicher Temp. (E. FI., KOE., *B.* **40**, 2057). — Wasserhaltige Nadeln oder Spieße (aus Wasser). Verliert im Vakuum bei 80° sein Krystallwasser. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: —46,8° (in n-Salzsäure; 0,2034 g wasserfreie Substanz in 4,2138 g Lösung). Leicht löslich in Alkali und Mineralsäuren. — Die alkal. Lösung gibt mit Kupfersalz blauviolette Färbung.

Leucyl-l-asparaginsäure $C_{10}H_{18}O_5N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (wahrscheinlich Gemisch von Diastereoisomeren). *B.* Aus [α-Brom-isocapronyl]-l-asparaginsäure (S. 481) und wäßr. Ammoniak (D: 0,91) (E. FI., KOE., *B.* **37**, 4593). — Nadeln oder Prismen (aus verd. Alkohol). Enthält nach 12-stdg. Trocknen über Schwefelsäure noch 1 H_2O, das bei 100° im Vakuum entweicht. Schmilzt wasserhaltig unter Zers. bei 180—182° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in absol. Alkohol.

[d-Leucyl]-l-asparagin $C_{10}H_{19}O_4N_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus [l-α-Brom-isocapronyl]-l-asparagin beim Stehen mit wäßr. 25%igem Ammoniak (E. FI., KOE., *B.* **40**, 2051; vgl. E. FI., KOE., *B.* **37**, 4591). — Krystalle (aus Wasser); enthält über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet 2 H_2O, die bei 100° im Vakuum entweichen; schmilzt beim raschen Erhitzen unter Zers. gegen 230° (korr.); sehr wenig löslich in absol. Alkohol; $[\alpha]_D^{20}$: —53,8° (in Wasser; 0,2001 g wasserhaltige Substanz in 3,5099 g Lösung) (E. FI., KOE.) — Bindung von CO_2 in Gegenwart von Kalkmilch: SIEGFRIED, LIEBERMANN, *H.* **54**, 443.

[l-Leucyl]-l-asparagin $C_{10}H_{19}O_4N_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus [d-α-Brom-isocapronyl]-l-asparagin beim Stehen mit wäßr. 25%igem Ammoniak (E. FI., KOE., *B.* **40**, 2052; vgl. E. FI., KOE., *B.* **37**, 4591). — Krystalle (aus Wasser) mit 1 H_2O; Nadeln oder Prismen (aus Wasser + Alkohol); ist nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd im Vakuum wasserfrei; schmilzt gegen 228° (korr.); $[\alpha]_D^{20}$: +17,8° (in Wasser; 0,1996 g wasserfreie Substanz in 3,6661 g Lösung) (E. FI., KOE.). — Liefert beim Kochen mit 10%iger Salzsäure l-Leucin (E. FI., KOE.). Bindung von Kohlendioxyd in Gegen-

wart von Kalkmilch: SIEG., LIEB., *H.* **54**, 443. Gibt mit Alkali und Kupfersalz blauviolette Färbung (E. FI., KOE.).

c) ***Inaktive Asparaginsäure, dl-Asparaginsäure (Asparacemsäure)*** $C_4H_7O_4N = HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Vereinigung gleicher Teile d-Asparaginsäure und l-Asparaginsäure in Wasser (PIUTTI, *B.* **19**, 1694; *G.* **17**, 127, 186). Beim Erhitzen von aktiver Asparaginsäure mit Wasser oder wäßr. Ammoniak auf 140—150° (wobei aber zu beträchtlichem Teil Zers. stattfindet) (ENGEL, *C. r.* **104**, 1807; *Bl.* [2] **48**, 99) oder mit Salzsäure auf 170—180° (MICHAEL, WING, *B.* **17**, 2984; *Am.* **7**, 279). Bei mehrstündigem Erhitzen von d- oder l-Asparagin mit 2 Mol.-Gew. Salzsäure (D: 1,107) auf 170—180° (PIU., *B.* **19**, 1694; *G.* **16**, 279; **17**, 186). Beim Kochen von Dioxopiperazindiessigsäurediamid $H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH}{NH\cdot CO}{>}CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ (Syst. No. 3699) mit Barytwasser (KÖRNER, MENOZZI, *G.* **17**, 174; vgl. E. FISCHER, KOENIGS, *B.* **37**, 4586). Durch Reduktion von Oximinobernsteinsäurediäthylester $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ mit Natriumamalgam (PIU., *G.* **17**, 521). Durch Erhitzen von Maleinsäure oder Fumarsäure mit wäßr. Ammoniak auf 100° (E., *C. r.* **104**, 1806; **106**, 1735; *Bl.* [2] **48**, 98; **50**, 150). Durch trockene Destillation der sauren Ammoniumsalze der Maleinsäure, Fumarsäure (DESSAIGNES, *C. r.* **31**, 433; *J.* **1850**, 375) oder Äpfelsäure (DESS., *C. r.* **30**, 324; *J.* **1850**, 414; WOLFF, *A.* **75**, 294) und Kochen des Rückstandes mit Salzsäure (DESS., *C. r.* **30**, 325; **31**, 433; *J.* **1850**, 375, 415; WOLFF). Beim Eindampfen der wäßr. Lösung von fumarsaurem Hydroxylamin (neben anderen Produkten) (TANATAR, *B.* **29**, 1478). — *Darst.* durch Erhitzen von l-Asparaginsäure mit 1 Äquivalent Salzsäure (D: 1,107) auf 170—180°: WEGSCHEIDER, FRANKL, *M.* **27**, 488; VALLÉE, *A. ch.* [8] **15**, 419.

Monoklin prismatisch (PASTEUR, *A. ch.* [3] **34**, 36; *A.* **82**, 326; GRATTAROLA, *Z. Kr.* **20**, 619; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 276). $D_{12,5}^{12,5}$: 1,6632 (PAST.). 1 Tl. löst sich bei 5° in 224,5 Tln. Wasser und bei 7° in 238 Tln. (MICHAEL, WING, *Am.* **7**, 279). 1 Tl. löst sich bei 13,5° in 208 Tln. Wasser (PAST.). 1 Tl. löst sich bei 15° in 209 Tln. Wasser (TANATAR, *B.* **29**, 1478). ENGEL (*C. r.* **106**, 1736; *Bl.* [2] **50**, 151) fand, daß sich bei 0° 0,517 g, bei 18° 0,905 g, bei 49,7° 2,169 g und bei 70° 3,950 g in 100 g Wasser lösten. Bildet leicht übersättigte Lösungen (PAST.; TA.). Unlöslich in Alkohol, Äther (TA.). Die optische Inaktivität wurde von PASTEUR festgestellt. — Läßt sich in Form der Benzoylverbindung (Syst No. 920) mit Hilfe von Brucin in die aktiven Komponenten spalten (E. FISCHER, *B.* **32**, 2461). — Wird von salpetriger Säure in inaktive Äpfelsäure übergeführt (PAST.). Liefert bei der Veresterung mit Alkohol und Salzsäure hauptsächlich den β-Monoäthylester $HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (PIUTTI, *G.* **18**, **471**, 478; vgl. auch 476; WEGSCHEIDER, FRANKL, *M.* **27**, 491). Über die Einw. von Äthyljodid auf das Silbersalz der dl-Asparaginsäure, bei der u. a. auch der β-Monoäthylester entsteht, vgl. WEG., FR. — Wenn man die Pilze, mit denen sich eine Lösung von l-Asparaginsäure beim Stehen an der Luft bedeckt, auf eine (vorteilhaft mit Nährsalzen versetzte) Lösung von dl-Asparaginsäure bringt, so erhält man, während sich die Pilze rasch weiter entwickeln, d-Asparaginsäure (E., *C. r.* **106**, 1737; *Bl.* [2] **50**, 152; vgl. auch PIU., *G.* **17**, 522). Nach Verfütterung von dl-Asparaginsäure an Kaninchen findet sich im Harn nur d-Asparaginsäure (WOHLGEMUTH, *B.* **38**, 2065).

Natriumsalz. Dem im folgenden beschriebenen Natriumsalz erteilt GRATTAROLA (*Z. Kr.* **20**, 620) (ohne eine Analyse zu veröffentlichen) die Formel $Na_2C_4H_5O_4N + H_2O$; in Rücksicht auf die Untersuchungen von DESSAIGNES (*A.* **83**, 83) und H. SCHIFF (*A.* **319**, 66) (vgl. auch PASTEUR, *A. ch.* [3] **34**, 40; *A.* **82**, 327) handelt es sich aber wohl um das Mononatriumsalz. Monoklin prismatisch (PAST.; GRATT.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 277). 100 Tle. Wasser lösen bei 12,5° 83,8 Tle. (PAST.). — $CuC_4H_5O_4N + 4^1/_2 H_2O$. Blaue Nädelchen (PIUTTI, *G.* **17**, 521; ENGEL, *C. r.* **106**, 1736; *Bl.* [2] **50**, 151). — $Ag_2C_4H_5O_4N$ (bei 100°) (WOLFF, *A.* **75**, 297; PAST.; vgl. WEGSCHEIDER, FRANKL, *M.* **27**, 493). — $AgC_4H_6O_4N + AgNO_3$ (?) (WEG., FR.). — $Ba(C_4H_6O_4N)_2$ (WOLFF). — $PbC_4H_5O_4N + {}^1/_2 H_2O$. Krystalle. Gibt bei 100° noch kein Wasser ab (PAST.). — $C_4H_7O_4N + HCl$. Monokline (PAST.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 275) Prismen (s. auch DESS., *C. r.* **30**, 325; *J.* **1850**, 415; TANATAR, *B.* **29**, 1478). Leicht löslich in Wasser unter hydrolytischer Spaltung (PAST.).

dl-Asparaginsäure-α-monoäthylester $C_6H_{11}O_4N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion der beiden stereoisomeren Oximinobernsteinsäure-monoäthylester $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Bd. III, S. 780, 781) mit Natriumamalgam in wäßr.-alkoh., immer essigsauer gehaltenen Lösung (PIUTTI, *G.* **18**, 466, 470; vgl. auch HANTZSCH, *B.* **24**, 1195). Man bringt ein Gemisch aus 80 g Oximinobernsteinsäurediäthylester (Bd. III, S. 784—785) und aus der Lösung von 9 g Natrium in 99%igem Alkohol in ein Vakuum über Schwefelsäure, läßt 2—3 Tage zur partiellen Verseifung stehen und behandelt dann je $^1/_{16}$ des Prod. (in wäßr. Alkohol gelöst) nach dem Ansäuern mit Essigsäure mit 5%igem Natrium-

amalgam, bis eine Probe der Lösung durch Ferrichlorid nicht mehr violett gefärbt wird und nach kurzer Zeit mit Kupferacetat einen reichlichen krystallinischen Niederschlag des Kupfersalzes gibt (PIU., *G.* **18**, 460). Man isoliert den Ester über das Kupfersalz (PIU.). — Tafeln. Monoklin prismatisch (BRUGNATELLI, *G.* **18**, 462; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 277). Schmilzt unter Zers. gegen 165°; sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther (PIU.). — Liefert mit alkoh. Ammoniak bei 100° dl-α-Asparagin $H_2N\cdot CO\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (PIU.). — $Cu(C_6H_{10}O_4N)_2 + 2H_2O$. Blaue Nadeln (PIU.). — $C_6H_{11}O_4N + HCl$. Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser (PIU.).

dl-Asparaginsäure-β-monoäthylester $C_6H_{11}O_4N = HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. PIUTTI, *G.* **18**, 471. — *B.* Aus dl-Asparaginsäure durch Veresterung mit Alkohol und Chlorwasserstoff (PIU., *G.* **17**, 127, 188; **18**, 478; WEGSCHEIDER, FRANKL, *M.* **27**, 491). Aus dem Silbersalz der dl-Asparaginsäure und Äthyljodid bei Zimmertemp. (WEG., FR.; vgl. SCHAAL, *A.* **157**, 25). Man trägt allmählich 6 Tle. 5%iges Natriumamalgam in eine Lösung von 1 Tl. Oximinobernsteinsäurediäthylester (Bd. III, S. 784—785) in 10 Tln. Wasser und (einer zur klaren Lösung genügenden Menge) Alkohol ein, indem gleichzeitig die Flüssigkeit durch Zusatz von Essigsäure stets sauer gehalten und abgekühlt wird (PIUTTI, *G.* **18**, 458). Man isoliert den Ester über das Kupfersalz. — Blättchen oder Nadeln (aus verd. Alkohol); schmilzt gegen 200° (Zers.) (PIU., *G.* **17**, 127, 188; *G.* **18**, 459, 479). Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in absol. Alkohol (PIU., *G.* **18**, 479). — Liefert mit alkoh. Ammoniak, am besten bei 100°, ein Gemenge gleicher Teile l- und d-Asparagin $HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ (PIU., *G.* **17**, 127, 188; **18**, 460; vgl. auch PIU., *G.* **18**, 473; SCHAAL). — $Cu(C_6H_{10}O_4N)_2$. Blaue Prismen (PIU., *G.* **18**, 459, 479). — Hydrochlorid. Krystalle. Schmilzt unter Zers. bei 178—180° (PIU., *G.* **18**, 480).

dl-Asparaginsäure-diäthylester $C_8H_{15}O_4N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Neben Dioxopiperazindiessigsäurediamid (Syst. No. 3699) (vgl. E. FISCHER, KOENIGS, *B.* **37**, 4586) bei 7—8-stdg. Erhitzen von 10 g Maleinsäure- oder Fumarsäurediäthylester mit 40 g 12%igem alkoh. Ammoniak auf 105—110° (KÖRNER, MENOZZI, *G.* **17**, 227, 230). Neben inakt. Iminodibernsteinsäure-tetraäthylester (S. 486) durch Einw. von 3 Mol.-Gew. Ammoniak in Wasser auf 1 Mol.-Gew. Fumarsäure bei 120—130° und nachfolgendes Verestern des Reaktionsproduktes (STADNIKOW, Ж. **41**, 906; *C.* **1909** II, 1988). Durch Reduktion von Nitrosobernsteinsäurediäthylester (Bd. II, S. 627) mit Zinkstaub und verd. Essigsäure (J. SCHMIDT, WIDMANN, *B.* **42**, 501). — Öl von butterartigem Geruch (J. SCH., WI.). Kp_{10}: 126—127° (J. SCH., WI.); Kp_{14}: 130—131° (ST.); Kp_{25}: 150—154° (KÖR., M.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, ziemlich leicht in Wasser (J. SCH., WI.). Löslich in verd. Säuren und daraus durch Alkalien fällbar (KÖR., M.). — Beim Erhitzen mit Ammoniak auf 100° entsteht ein Gemenge gleicher Teile l- und d-Asparagin $HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ (KÖR., M.; vgl. dazu PIUTTI, *G.* **17**, 126, 188). Gibt bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid $\alpha.\delta$-Dioxy-β-amino-$\alpha.\alpha.\delta.\delta$-tetraphenyl-butan $(C_6H_5)_2C(OH)\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot C(OH)(C_6H_5)_2$ (Syst. No. 1869) (PAAL, WEIDENKAFF, *B.* **39**, 4345). — Pikrolonat s. Syst. No. 3561.

Inakt. 2-Amino-butanamid-(1)-säure, dl-Asparaginsäure-α-monoamid, dl-α-Asparagin, inakt. α-Asparagin, α-Asparagin $C_4H_8O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem α-Äthylester der dl-Asparaginsäure $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ und alkoh. Ammoniak bei 100—105° (PIUTTI, *G.* **18**, 463; vgl. PIU., *G.* **18**, 473, 474, 476). Aus den durch Verseifung der stereoisomeren Aminobutenamidsäureäthylester $H_2N\cdot CO\cdot C(NH_2):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Bd. III, S. 785) oder des Aminobutendiamids $H_2N\cdot CO\cdot C(NH_2):CH\cdot CO\cdot NH_2$ (Bd. III, S. 786) von THOMAS-MAMERT entstehenden Salzen $H_2N\cdot CO\cdot C(NH_2):CH\cdot CO_2K$ durch Reduktion mit Aluminiumamalgam in Wasser (THOMAS-MAMERT, *Bl.* [3] **17**, 62, 64, 65). — Triklin-pinakoidale (BRUGNATELLI, *G.* **18**, 465; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 279) Tafeln mit $1H_2O$; wird bei 100° im Vakuum wasserfrei (PIU., *G.* **18**, 464). Zersetzt sich bei 213—215°, ohne zu schmelzen (PIU., *G.* **18**, 463). $D_4^{14,8}$: 1,4540 (PIU., *G.* **34** II, 45). Sehr leicht löslich in siedendem Wasser, mäßig in kaltem, fast unlöslich in Alkohol, Äther (PIU., *G.* **18**, 463). Reagiert deutlich sauer (PIU., *G.* **18**, 463), viel stärker als das gewöhnliche (β-)Asparagin (S. 476) (H. SCHIFF, *A.* **310**, 37; H. MEYER, *M.* **21**, 921). — Gibt mit Alkali und Kupfersalz zwiebelrote Färbung (H. SCH.). — $Cu(C_4H_7O_3N_2)_2 + 2H_2O$ (PIU., *G.* **18**, 464) bezw. $2^1/_2H_2O$ (TH.-MA.). Blaue Prismen. — $C_4H_8O_3N_2 + HCl$. Zerfließliche krystallinische Masse (PIU., *G.* **18**, 465).

Inakt. 2-Amino-butanamid-(4)-säure, dl-Asparaginsäure-β-monoamid, dl-β-Asparagin, inakt. Asparagin $C_4H_8O_3N_2 = HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. Die Versuche dl-$\beta$-Asparagin bei den Reaktionen, bei denen es entsteht, aus seinen Lösungen zu isolieren, führten bisher immer nur zu einem Gemenge von d- und l-β-Asparagin; vgl. darüber bei diesen, S. 471 u. 476.

dl-Asparaginsäure-β-mono-äthylamid $C_6H_{12}O_3N_2 = HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dl-Asparaginsäure-β-monoäthylester (s. o.) und Äthylamin in Alkohol bei

100° (PIUTTI, *G.* **18**, 480). — Blättchen (aus Wasser). Schmilzt unter Zers. bei 258—260°. — $Cu(C_6H_{11}O_3N_2)_2$. Blaue Blättchen. Unlöslich in Wasser.

dl-Asparaginsäure-β-mono-allylamid $C_7H_{12}O_3N_2 = HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus dl-Asparaginsäure-β-monoäthylester und Allylamin (PIUTTI, *G.* **18**, 482). — Schuppen. Schmilzt unter Zers. bei 258—261°. Wenig löslich in kaltem Wasser, noch weniger in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther.

dl-Asparagyl-monoglycin $C_6H_{10}O_5N_2 = HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ oder $HO_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Fumaryldiglycin (S. 358) mit wäßr. Ammoniak (D: 0,91) auf 100° und nachfolgende Behandlung des Reaktionsproduktes mit Barytwasser (E. FISCHER, KOENIGS, *B.* **37**, 4594). — Wetzsteinartige Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 165° (korr.) unter Zers., wasserfrei bei 148° (korr.) ohne Zers. — Zerfällt bei mehrstündigem Kochen mit 20%iger Salzsäure in Glycin und dl-Asparaginsäure.

Inakt. Asparagyl-dialanin $C_{10}H_{17}O_6N_3 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus inakt. Fumaryldialanin (S. 396) und wäßr. Ammoniak (D: 0,91) bei 100° (E. FISCHER, KOENIGS, *B.* **37**, 4597). — Krystalle mit 2 H_2O (aus Wasser + Alkohol); verliert bei schnellem Erhitzen gegen 115° (korr.) unter Aufschäumen sein Krystallwasser, erstarrt dann wieder zu Blättchen und schmilzt nun bei 150° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol. Löst Kupferoxyd mit blauer Farbe.

Inakt. Methylamino-bernsteinsäure, N-Methyl-dl-asparaginsäure $C_5H_9O_4N = HO_2C \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung ihres Diäthylesters, ihres Bis-methylamids usw. mit siedendem Barytwasser (KÖRNER, MENOZZI, *G.* **19**, 428). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser); monoklin prismatisch (ARTINI, *G.* **19**, 429; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 277). Wird bei 100° wasserfrei. Schmilzt wasserhaltig bei 133—134°, wasserfrei bei 178°. 100 Tle. Wasser lösen bei 21,2° 2,59 Tle. wasserfreier Säure. Reagiert stark sauer. — $Ba(C_5H_8O_4N)_2 + 4 H_2O$. Nadeln (aus 60%igem Alkohol). — $C_5H_9O_4N + HNO_3$. Tafeln.

Inakt. Methylamino-bernsteinsäure-monoäthylester, N-Methyl-dl-asparaginsäure-monoäthylester $C_7H_{13}O_4N = HO_2C \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ oder $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von N-Methyl-dl-asparaginsäure mit Alkohol und Chlorwasserstoff (K., M., *G.* **19**, 431). — Nadeln (aus Alkohol). F: 181,5°.

Inakt. Methylamino-bernsteinsäure-diäthylester, N-Methyl-dl-asparaginsäure-diäthylester $C_9H_{17}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Neben N-Methyl-dl-asparaginsäure-bis-methylamid (s. u.) und einer kleinen Menge einer Verbindung $C_7H_{11}O_3N$ vom Schmelzpunkt 144° beim 4—5-stdg. Erhitzen von 12 g Maleinsäure- oder Fumarsäure-diäthylester mit 35 ccm einer 25%igen alkoh. Methylaminlösung auf 105—110° (K., M., *G.* **19**, 422, 426, 431. — Öl. Sehr schwer löslich in Wasser. — Bildet mit Säuren krystallinische Verbindungen, die sehr leicht löslich in Wasser sind.

Inakt. Methylamino-bernsteinsäure-monoamid, [N-Methyl-dl-asparaginsäure]-α-monoamid $C_5H_{10}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. H. SCHIFF, *A.* **310**, 40. — *B.* Bei der Einw. von wäßr. Ammoniak auf N-Methyl-dl-asparaginsäure-diäthylester (K., M., *G.* **19**, 427). — Nadeln mit 1 H_2O, das bei 100° entweicht; sehr leicht löslich in Wasser (K., M.). Die wäßr. Lösung reagiert schwach sauer (K., M.; H. SCH.). Gibt mit Alkali und Kupfersalz rotviolette Färbung (H. SCH.). — $Cu(C_5H_9O_3N_2)_2$. Hellviolettblaue Schuppen. Schmilzt unter Zers. bei 191°. Mäßig löslich in Wasser (K., M.).

Inakt. Methylamino-bernsteinsäure-α(?)-mono-methylamid, [N-Methyl-dl-asparaginsäure]-α(?)-mono-methylamid $C_6H_{12}O_3N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (?) (vgl. auch H. SCHIFF, *A.* **310**, 40). *B.* Bei mehrtägigem Digerieren einer wäßr. Lösung von N-Methyl-dl-asparaginsäure-bis-methylamid auf dem Wasserbade (K., M., *G.* **19**, 424). — Täfelchen (aus verd. Alkohol). F: 291° (K., M., *G.* **19**, 424). — Über den Säurecharakter vgl.: K., M., *G.* **19**, 424; H. SCH. Liefert bei der Einw. von Methyljodid und Kalilauge in methylalkoh. Lösung N-Methyl-fumaramidsäure und Tetramethylammoniumjodid (K., M., *R. A. L.* [5] **3** I, 158; *G.* **25** I, 98). — $Cu(C_6H_{11}O_3N_2)_2 + 2 H_2O$. Hellblaue Warzen oder Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser (K., M., *G.* **19**, 425). — $C_6H_{12}O_3N_2 + HNO_3 + H_2O$. Prismen (K., M., *G.* **19**, 424).

Inakt. Methylamino-bernsteinsäure-bis-methylamid, [N-Methyl-dl-asparaginsäure]-bis-methylamid $C_7H_{15}O_2N_3 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Neben N-Methyl-dl-asparaginsäure-diäthylester und einer kleinen Menge einer Verbindung $C_7H_{11}O_3N$ vom Schmelzpunkt 144° beim 8—10-stdg. Erhitzen von 12 g Maleinsäure- oder Fumarsäurediäthylester mit 50 ccm einer 33%igen alkoh. Methylaminlösung auf 105—110° (K., M., *G.* **19**, 422, 431). — Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Äther (K., M.). Die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch (K., M.), wird aber durch

Zusatz von etwas Formaldehyd neutral (H. SCHIFF, *A.* **310**, 42). — Liefert beim Erhitzen mit Wasser Methylamin, N-Methyl-dl-asparaginsäure-α(?)-mono-methylamid und eine Verbindung $C_6H_{10}O_2N_2$ [Nadeln (aus Wasser). Gibt beim Kochen mit Barytwasser N-Methyl-dl-asparaginsäure] (K., M.).

Inakt. Dimethylamino-bernsteinsäure, N.N-Dimethyl-dl-asparaginsäure $C_6H_{11}O_4N = HO_2C\cdot CH[N(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung ihres Diäthylesters oder ihres α(?)-Mono-dimethylamids mit Barytwasser (K., M., *R. A. L.* [5] **5** I, 457, 458; *C.* **1896** II, 537). — Prismen. Monoklin (ARTINI, *R. A. L.* [5] **5** I, 459; *C.* **1896** II, 537). F: 185°. Schwer löslich in kaltem Wasser. Leicht löslich in verd. Säuren und in Alkalien.

Inakt. Dimethylamino-bernsteinsäure-diäthylester, N.N-Dimethyl-dl-asparaginsäure-diäthylester $C_{10}H_{19}O_4N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH[N(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch 3-tägiges Erhitzen von Maleinsäure- oder Fumarsäurediäthylester mit einer 30%igen alkoh. Dimethylaminlösung auf 105—110°, neben N.N-Dimethyl-dl-asparaginsäure-α(?)-mono-dimethylamid (K., M., *R. A. L.* [5] **5** I, 456, 459; *C.* **1896** II, 537). — Öl. D_0^0: 1,0418; D_0^{15}: 1,0306; D_0^{50}: 0,9702. Sehr wenig löslich in Wasser. Sehr leicht löslich in verd. Säuren. — Wird von Barytwasser zur N.N-Dimethyl-dl-asparaginsäure verseift. Gibt beim Kochen mit Schwefelsäure Fumarsäurediäthylester.

Inakt. Dimethylamino-bernsteinsäure-α(?)-mono-dimethylamid, [N.N-Dimethyl-dl-asparaginsäure]-α(?)-mono-dimethylamid $C_8H_{16}O_3N_2 = (CH_3)_2N\cdot CO\cdot CH[N(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (?). *B.* Durch 3-tägiges Erhitzen von Maleinsäure- oder Fumarsäurediäthylester mit einer 30%igen alkoh. Dimethylaminlösung auf 105—110°, neben N.N-Dimethyl-dl-asparaginsäure-diäthylester (K., M., *R. A. L.* [5] **5** I, 456, 459; *C.* **1896** II, 537). — Sehr zerfließliche Nadeln (aus absol. Alkohol). F: ca. 104°. Sehr leicht löslich in absol. Alkohol.

Ganz oder teilweise racemisierte Ureidobernsteinsäure $C_5H_8O_5N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ s. S. 482.

Ganz oder teilweise racemisiertes Ureidobernsteinsäuremonoamid $C_5H_9O_4N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ s. S. 482.

Inakt. Iminodibernsteinsäure-tetraäthylester $C_{16}H_{27}O_8N = HN[CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$. *B.* Neben dl-Asparaginsäure-diäthylester durch Einw. von 3 Mol.-Gew. Ammoniak in Wasser auf 1 Mol.-Gew. Fumarsäure bei 120—130° und Verestern des Reaktionsproduktes (STADNIKOW, Ж. **41**, 906; *C.* **1909** II, 1988). — Dickflüssig. Kp_{15}: 215—217°.

Asparagylasparaginsäure $C_8H_{12}O_7N_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Über eine Verbindung $C_8H_{12}O_7N_2$, in der vielleicht Asparagylasparaginsäure vorliegt, vgl. bei Dioxopiperazindiessigsäure $HO_2C\cdot CH_2\cdot HC{<}{CO\cdot NH \atop NH\cdot CO}{>}CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Syst. No. 3699).

Inakt. 3-Brom-2-amino-butandisäure, inakt. α'-Brom-α-amino-bernsteinsäure, Brom-dl-asparaginsäure $C_4H_6O_4NBr = HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CHBr\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von alkoh. Ammoniak auf (hochschmelzende) α.α'-Dibrom-bernsteinsäure (Bd. II, S. 623) (CLAUS, *B.* **15**, 1850). — Sternförmig gruppierte Nadeln. F: 140°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — $Ag_2C_4H_4O_4NBr$. Krystallpulver.

2.3-Diamino-butandisäuren, α.β-Diamino-äthan-α.β-dicarbonsäuren, α.α'-Diamino-bernsteinsäuren $C_4H_8O_4N_2 = HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$.

a) ***Mesodiaminobernsteinsäure*** $C_4H_8O_4N_2 = HO_2C\cdot \overset{H_2N}{\underset{H}{C}}-\overset{NH_2}{\underset{H}{C}}\cdot CO_2H$. Zur Konfiguration vgl. FARCHY, TAFEL, *B.* **26**, 1982. — *B.* Entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von (hochschmelzender) α.α'-Dibrom-bernsteinsäure (Bd. II, S. 623) unter Druck mit alkoh. Ammoniak auf 100° (LEHRFELD, *B.* **14**, 1817) oder mit 25%igem wäßr. Ammoniak und Ammoniumcarbonat auf 110° (NEUBERG, SILBERMANN, *H.* **44**, 154). Neben dl-Diamino-bernsteinsäure (S. 487) (F., T.) durch Reduktion von Dioxyweinsäure-bis-phenylhydrazon $HO_2C\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$ (Syst. No. 2051) mit Natriumamalgam (TAFEL, *B.* **20**, 247). — *Darst.* Man trägt rasch 3 kg 2½%iges Natriumamalgam in eine mit 1 kg Eis versetzte Lösung von 100 g [unter Eiskühlung hergestelltem (T., STERN, *B.*

38, 1590)} Dioxyweinsäure-bis-phenylhydrazon in 600 ccm Wasser und 25 g Ätznatron ein, fügt nach $^1/_2$-stdg. Schütteln langsam 167 g 30%ige Schwefelsäure hinzu, schüttelt noch 1 Stde., kühlt ab, extrahiert mit Äther, säuert die alkal. Lösung mit verd. Schwefelsäure an und läßt 24 Stdn. stehen, wobei sich die Mesosäure absetzt, während die dl-Säure in Lösung bleibt (F., T.); man löst die mit heißem Alkohol gewaschene (F., T.) rohe Mesosäure zur Reinigung in wenig mehr als der berechneten Menge kalter normaler Natronlauge, schüttelt mit Tierkohle und fällt dann mit Essigsäure (T., St.). — Prismen. Sublimiert z. Teil bei raschem Erhitzen; schmilzt nicht unzersetzt; zersetzt sich bei längerem Erhitzen über 250° (T.; vgl. L.). Fast unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther (L.), Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroin, Eisessig, Anilin, Nitrobenzol und Phenol (T.). — Wird durch 1 Mol. salpetrige Säure in α-Oxy-α'-amino-bernsteinsäure (S. 521) (N., Si.), durch 2 Mol. salpetrige Säure in Mesoweinsäure (Bd. III, S. 528) (F., T.; vgl. L.) übergeführt. — $CuC_4H_6O_4N_2$. Tiefblaue, Krystallwasser und etwas Ammoniak enthaltende Blättchen (aus wäßr. Ammoniak), die bei 110—115° beides verlieren (F., T.).

Mesodiaminobernsteinsäure-diäthylester $C_8H_{16}O_4N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht durch Verestern von Mesodiaminobernsteinsäure mit Alkohol und Chlorwasserstoff (F., T., *B.* 26, 1985). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 38°; Kp_{15}: 160—166°; leicht löslich; die wäßr. Lösung reagiert auf Lackmus kräftig, auf Curcuma mäßig alkalisch (T., St., *B.* 38, 1590). — $C_8H_{16}O_4N_2 + 2HCl$. Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwerer in kaltem Alkohol (F., T.).

N.N'-Bis-Acetylacetonderivat des Mesodiaminobernsteinsäure-diäthylesters $C_{18}H_{28}O_6N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH[N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3]\cdot CH[N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus geschmolzenem Mesodiaminobernsteinsäurediäthylester und Acetylaceton (T., St., *B.* 38, 1591, 1592). — Prismatische Nadeln (aus Petroläther). F: 138—139°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton, Alkohol, Benzol, schwer in Äther, Petroläther.

N.N'-Diacetyl-mesodiaminobernsteinsäure $C_8H_{12}O_6N_2 = HO_2C\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt Mesodiaminobernsteinsäure längere Zeit mit überschüssigem Acetylchlorid auf 100°, destilliert das Acetylchlorid ab und verreibt das Reaktionsprodukt mit Wasser (F., T., *B.* 26, 1985). — Krystallkörner (aus Wasser). Zersetzt sich bei 235°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, schwer in heißem Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

N.N'-Diacetyl-mesodiaminobernsteinsäure-diäthylester $C_{12}H_{20}O_6N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Mesodiaminobernsteinsäurediäthylester oder seinem Hydrochlorid und Essigsäureanhydrid (T., St., *B.* 38, 1591). — Tafeln (aus Aceton). F: 180,5°. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Benzol, schwer in Ligroin, Petroläther, Äther.

Bis-Acetessigesterderivat des Mesodiaminobernsteinsäure-diäthylesters $C_{20}H_{32}O_8N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH[N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5]\cdot CH[N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus geschmolzenem Mesodiaminobernsteinsäurediäthylester und Acetessigester (T., St., *B.* 38, 1591). — Prismatische Nadeln (aus Petroläther). F: 77°. Leicht löslich.

b) ***dl-Diaminobernsteinsäure, racem. Diaminobernsteinsäure*** $C_4H_8O_4N_2 =$

```
      H   NH2
      ·   ·
HO2C·C———C·CO2H.
      ·   ·
     H2N  H
```

Zur Konfiguration vgl. Farchy, Tafel, *B.* 26, 1982. — *B.* Siehe bei Mesodiaminobernsteinsäure (S. 486) (F., T., *B.* 26, 1980). — *Darst.* Man verfährt wie bei der Mesosäure (F., T.; T., Stern, *B.* 38, 1590), neutralisiert das saure Filtrat von der Mesosäure genau mit Natronlauge, schüttelt es mit viel Äther aus und läßt die wäßr. Lösung mehrere Tage stehen, bis sich die dl-Säure abscheidet; man löst 10 g dieser rohen dl-Säure in 55 ccm warmer 10%iger Salzsäure, fügt 200 ccm Wasser hinzu, filtriert nach 24 Stdn. von ausgeschiedener Mesosäure ab und neutralisiert das Filtrat mit Natron, wobei die dl-Säure krystallinisch ausfällt (F., T.). — Prismen mit $1H_2O$, das sehr langsam an der Luft, rasch bei 130—140° entweicht; zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu sublimieren; etwas löslich in heißem Wasser (F., T.). — Wird von salpetriger Säure in Traubensäure übergeführt (F., T.). — $CuC_4H_6O_4N_2$. Tiefblaue Krystallwasser und etwas Ammoniak enthaltende Blättchen (aus wäßr. Ammoniak). Verliert bei 130° das Krystallwasser, hält aber das Ammoniak zurück. Unlöslich in Wasser (F., T.).

N.N'-Diacetyl-dl-diaminobernsteinsäure $C_8H_{12}O_6N_2 = HO_2C\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht analog wie N.N'-Diacetyl-mesodiaminobernsteinsäure (F., T., *B.* 26, 1988). — Zersetzt sich bei 235°.

2. ***Aminoderivate der Methylpropandisäure*** $C_4H_6O_4 = CH_3\cdot CH(CO_2H)_2$.

2-Amino-2-methyl-propandisäure, α-Amino-äthan-α.α-dicarbonsäure, α-Amino-methylmalonsäure, α-Amino-isobernsteinsäure, α-Isoasparaginsäure $C_4H_7O_4N = CH_3\cdot C(NH_2)(CO_2H)_2$. *B.* Das Diamid entsteht, wenn man äquimolekulare Mengen Brenztraubensäure und konz. Blausäure im geschlossenen Rohr erst auf 30—40° und dann auf 70° erwärmt, 2 Mol.-Gew. alkoh. Ammoniak hinzugibt und wieder auf 70° erwärmt; man verseift dasselbe durch Kochen mit Barytwasser, fällt den gelösten Baryt genau durch Schwefelsäure aus und verdunstet die Lösung im Vakuum über Schwefelsäure (KÖRNER, MENOZZI, *G.* **17**, 426, 429). — Prismen. 100 Tle. Wasser lösen bei 16° 236 Tle. Fast unlöslich in Alkohol. Reagiert stark sauer. — Zerfällt beim Erhitzen über 100°, sowie beim Kochen mit Wasser in Kohlendioxyd und dl-Alanin $CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. — $NH_4C_4H_6O_4N$. Prismatische Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $NaC_4H_6O_4N + H_2O$. Nadeln. 100 Tle. Wasser lösen bei 13,1° 26 Tle. — $NaC_4H_6O_4N + 4H_2O$. Prismen. Geht an der Luft langsam in das Salz mit $1H_2O$ über. — $KC_4H_6O_4N$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser. — $Cu(C_4H_6O_4N)_2 + 5H_2O$. Blaue Prismen. — $CuC_4H_5O_4N + H_2O$. Blaue Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser. — $AgC_4H_6O_4N$. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser. — $Mg(C_4H_6O_4N)_2 + 3H_2O$. Prismen. Verliert $2H_2O$ bei 100°, das letzte bei 130°. — $Ca(C_4H_6O_4N)_2 + H_2O$. Krystalle. 100 Tle. Wasser lösen bei 18° 1,056 Tle. — $Ba(C_4H_6O_4N)_2 + 2H_2O$. Nadeln. 100 Tle. Wasser lösen bei 10° 4,72 Tle. — $Zn(C_4H_6O_4N)_2 + 3H_2O$. Prismen. — $Cd(C_4H_6O_4N)_2$. Prismen. 100 Tle. Wasser lösen bei 16,5° 0,33 Tle. — $Pb(C_4H_6O_4N)_2 + 2^1/_2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). — $C_4H_7O_4N + HCl$. Sehr hygroskopische Tafeln. Wird von Wasser zersetzt. — $2C_4H_7O_4N + H_2SO_4$. Hygroskopische Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_4H_7O_4N + HNO_3 + H_2O$. Prismen.

α-Amino-isobernsteinsäure-monomethylester $C_5H_9O_4N = CH_3\cdot C(NH_2)(CO_2H)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Monosilbersalz der α-Amino-isobernsteinsäure und Methyljodid in Methylalkohol (K., M., *G.* **17**, 439). — Nadeln (aus Methylalkohol). Fast unlöslich in Äther, wenig löslich in Methylalkohol.

2-Amino-2-methyl-propanamidsäure, α-Amino-isobernsteinsäure-monoamid, α-Isoasparagin $C_4H_8O_3N_2 = CH_3\cdot C(NH_2)(CO_2H)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim 8—10-stdg. Erhitzen von α-Amino-isobernsteinsäure-diamid mit wäßr. Ammoniak auf 105° (KÖRNER, MENOZZI, *G.* **17**, 440). — Krystalle (aus Wasser). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — $Cu(C_4H_7O_3N_2)_2$. Blaue Tafeln. Wenig löslich in kaltem Wasser.

2-Amino-2-methyl-propandiamid, α-Amino-isobernsteinsäure-diamid $C_4H_9O_2N_3 = CH_3\cdot C(NH_2)(CO\cdot NH_2)_2$. *B.* siehe bei α-Amino-isobernsteinsäure. — Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 200—201° (K., M., *G.* **17**, 427). 1 Tl. löst sich in 20 Tln. kalten und in weniger als 3 Tln. heißen Wassers. Sehr wenig löslich in starkem Alkohol. — Zerfällt beim Kochen mit Mineralsäuren in CO_2, NH_3 und dl-Alanin. Beim Kochen mit Alkalien entstehen NH_3 und α-Amino-isobernsteinsäure. — $C_4H_9O_2N_3 + HCl$. Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $2C_4H_9O_2N_3 + H_2SO_4 + 2H_2O$. Krystalle. — $C_4H_9O_2N_3 + HNO_3$. Prismen. Sehr leicht löslich.

α-Dimethylamino-isobernsteinsäure-hydroxymethylat $C_7H_{15}O_5N = CH_3\cdot C[N(CH_3)_3\cdot OH](CO_2H)_2$. *B.* Das Kaliumsalz des Jodids entsteht beim Behandeln von α-Amino-isobernsteinsäure mit Methyljodid und Kalilauge (K., M., *G.* **17**, 438). — Salze. $K_2C_7H_{12}O_4N\cdot I + 7H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). Hygroskopisch. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol. — $C_7H_{14}O_4N\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Prismen (aus Salzsäure).

3. Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_5H_8O_4$.

1. ***Aminoderivate der Pentandisäure*** $C_5H_8O_4 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

2-Amino-pentandisäuren, α-Amino-propan-α.γ-dicarbonsäuren, α-Amino-glutarsäuren, Glutaminsäuren $C_5H_9O_4N = HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende α-Amino-glutarsäure, d-Glutaminsäure*** $C_5H_9O_4N = HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *V.* Über Glutaminsäure im Fleischextrakt vgl. MICKO, *H.* **56**, 194, 207. — *B.* Glutaminsäure tritt sehr häufig als Spaltungsprodukt bei der Hydrolyse von pflanzlichen und tierischen Eiweißstoffen mit Säuren auf. Sie wurde erhalten bei der Hydrolyse von Leukosin aus Weizen (Syst. No. 4811) (OSBORNE, GILBERT, *C.* **1906** I, 1176; OSB., CLAPP, *C.* **1907** I, 485; *Fr.* **47**, 81), Corylin aus Haselnuß (Corylus avellana) (Syst. No. 4812) (OSB., GI.), Edestin aus Hanfsamen (Syst. No. 4812) (OSB., GI.; ABDERHALDEN, *H.* **37**, 504), Amandin aus Prunus Amygdalus var. dulcis (Syst. No. 4812) (OSB., GI.; OSB., CLAPP, *C.* **1908** I, 1188), von Conglutinen aus Lupinensamen (Syst. No. 4812) (ABD., HERRICK, *H.* **45**, 479; vgl. dazu ABD., BABKIN, *H.* **47**, 358; vgl. ferner: WINTERSTEIN, PANTANELLI, *H.* **45**, 67; OSBORNE, GILBERT, *C.* **1906** I, 1176), Legumin aus Vicia sativa (Syst. No. 4812) (OSB., GI.), Glycinin aus Sojabohnen (Syst. No. 4812) (OSB., GI.),

Globulin (Legumin, Phaseolin) aus Phaseolus vulgaris (Syst. No. 4812) (ABDERHALDEN, BABKIN, *H.* **47**, 354; OSB., GI.; vgl. OSB., CLAPP, *Amer. Journ. Physiol.* **18**, 308; ABD., VOITINOVICI, *H.* **52**, 348), Globulin aus dem Samen von Ricinus communis (Syst. No. 4812) (OSBORNE, GILBERT, *C.* **1906** I, 1176), Globulin (Edestin) aus Baumwollsamen (Syst. No. 4812) (ABD., ROSTOSKI, *H.* **44**, 267; OSB., GI.), Excelsin aus Paranüssen (Syst. No. 4812) (OSB., GI.), krystallisiertem Globulin (Edestin) aus Kürbissamen (Syst. No. 4812) (OSB., GI.; OSB., CLAPP, *C.* **1908** I, 50; *Fr.* **49**, 152; ABDERHALDEN, BERGHAUSEN, *H.* **49**, 15), Globulin aus Sonnenblumensamen (Syst. No. 4812) (OSB., GI.), Glutenin (Syst. No. 4812a) (OSBORNE, GILBERT, *C.* **1906** I, 1176; OSB., CLAPP, *C.* **1907** I, 485; *Fr.* **47**. 81; KUTSCHER, *H.* **38**, 126; ABD., MALENGREAU, *H.* **48**, 514), Zein (Syst. No. 4813) (OSB., GI.; OSB., CLAPP, *C.* **1908** I, 1188; OSB., JONES, *Amer. Journ. Physiol.* **26**, 215; LANGSTEIN, *H.* **37**, 508), Hordein aus Gerste (Syst. No. 4813) (OSB., GI.; OSB., CLAPP, *C.* **1907** II, 1799; *Fr.* **47**, 596; OSB. in ABDERHALDENS Biochemischem Handlexikon, Bd. IV [Berlin 1911], S. 43; KLEINSCHMITT, *H.* **54**, 111), Roggenprolamin (Roggengliadin) (OSB., GI.; OSB., CLAPP, *C.* **1908** I, 1189; vgl. RITTHAUSEN, *J. pr.* [1] **99**, 456; *J.* **1866**, 719), Weizenprolamin (Gliadin) (Syst. No. 4813) (OSBORNE, HARRIS, *Amer. Journ. Physiol.* **13**, 35; *C.* **1905** I, 893; *Fr.* **44**, 516; OSB., GILBERT, *C.* **1906** I, 1176; OSB., CLAPP, *C.* **1907** I, 485; ABDERHALDEN, SAMUELY, *H.* **44**, 276; **46**, 194; KUTSCHER, *H.* **38**, 126). Glutaminsäure entsteht ferner bei der Hydrolyse von krystallisiertem Eieralbumin (Syst. No. 4825) (ABDERHALDEN, PREGL, *H.* **46**, 24; vgl. ABD., *H.* **48**, 518 Anm.; vgl. ferner: OSBORNE, GILBERT, *C.* **1906** I, 1176; OSB., JONES, LEAVENWORTH, *C.* **1909** II, 39), Serumalbumin (Syst. No. 4826) aus Pferdeblut (ABD., *H.* **37**, 495) und Gänseblut (ABD., SLAVU, *H.* **59**, 248), Conalbumin (Syst. No. 4827) (OSB., GI.), Lactalbumin (Syst. No. 4827) (ABDERHALDEN, PŘIBRAM, *H.* **51**, 414), Serumglobulin (Syst. No. 4828) aus Pferdeblut (ABD., *H.* **44**, 22, 43; LAMPEL, SKRAUP, *M.* **30**, 365) und aus Gänseblut (ABD., SLAVU, *H.* **59**, 248), von BENCE-JONESschem Eiweißkörper (Syst. No. 4828) (ABDERHALDEN, ROSTOSKI, *H.* **46**, 125), von Syntonin aus Rindfleisch (Syst. No. 4828) (ABD., SASAKI, *H.* **51**, 404), von verschiedenen Peptonen (Syst. No. 4831), z. B. Glutokyrin (SIEGFRIED, *C.* **1903** I, 1144; *H.* **35**, 187, 189), von Thymushiston (Syst. No. 4832) (KUTSCHER, *H.* **38**, 126; ABDERHALDEN, RONA, *H.* **41**, 278), von Leim (Syst. No. 4836) (HORBACZEWSKI, *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien* **80** II, 117; E. FISCHER, LEVENE, ADERS, *H.* **35**, 72), von Keratinen (Syst. No. 4837) verschiedenen Ursprungs (HORBACZEWSKI, *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien* **80** II, 107; E. FISCHER, DÖRPINGHAUS, *H.* **36**, 477; ABDERHALDEN, WELLS, *H.* **46**, 31; ABD., LE COUNT, *H.* **46**, 40), von „Ovokeratin" (Syst. No. 4837) aus Eiern vom Huhn (ABD., EBSTEIN, *H.* **48**, 530), von Scyllium stellare (PREGL, *H.* **56**, 9) und von Testudo graeca (ABD., STRAUSS, *H.* **48**, 535); bei der Hydrolyse von Elastin (Syst. No. 4837) (ABD., SCHITTENHELM, *H.* **41**, 293), von Fibroin verschiedener Seiden (Syst. No. 4837) (ABD., RILLIET, *H.* **58**, 340; ABD., BRAHM, *H.* **61**, 258; ABD., SPACK, *H.* **62**, 132; ABD., BROSSA, *H.* **62**, 129); bei der Hydrolyse von Spinnenseiden von Nephila madagascariensis (E. FISCHER, *H.* **53**, 137), von Spongin (Syst. No. 4837) (ABDERHALDEN, STRAUSS, *H.* **48**, 53), krystallisiertem Oxyhämoglobin (Syst. No. 4840) aus Hundeblut (ABD., BAUMANN, *H.* **51**, 402) und Pferdeblut (E. FISCHER, ABD., *H.* **36**, 275; ABD., *H.* **37**, 493), von Casein (Syst. No. 4845) aus Kuhmilch (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* **169**, 157; KUTSCHER, *H.* **28**, 127; E. FISCHER, *H.* **33**, 153; ABDERHALDEN, *H.* **44**, 23; OSBORNE, GILBERT, *C.* **1906** I, 1176; ABD., SCHITTENHELM, *H.* **47**, 460), Ziegenmilch und Frauenmilch (ABD., SCH., *H.* **47**, 460); bei der Hydrolyse von Desamidocasein (Syst. No. 4845) (SKRAUP, HOERNES, *M.* **27**, 631), Pseudomucin (Syst. No. 4847) (OTORI, *H.* **43**, 80), von Ovomucoid (Syst. No. 4847) (ABDERHALDEN, *H.* **44**, 44), von Eiweiß aus Ochsenmuskeln und Fischmuskeln (OSBORNE, GILBERT, *C.* **1906** I, 1176). Bestimmung der Menge, in welcher die Glutaminsäure bei der Spaltung verschiedener Eiweißkörper mit verd. Schwefelsäure entsteht: KUTSCHER, *H.* **38**, 114; vgl. indessen SKRAUP, TÜRK, *M.* **30**, 287. — Glutaminsäure entsteht auch bei der hydrolytischen Spaltung von Eieralbumin mit Barythydrat (SCHÜTZENBERGER, *A. ch.* [5] **16**, 382; HUGOUNENQ, MOREL, *Bl.* [4] **1**, 164). — Bei der Zers. von Weizenprolamin (Gliadin) durch Bacillus mesentericus vulgatus (ABDERHALDEN, EMMERLING, *H.* **51**, 396). Bei der Verdauung von Edestin aus Sonnenblumensamen mit Pankreassaft (ABDERHALDEN, REINBOLD, *H.* **44**, 292). Bei der Verdauung von Blutfibrin (Syst. No. 4828) mit Papayotin (EMMERLING, *B.* **35**, 698), bei 12 Monate währender peptischer Verdauung von Eiweiß aus Blutserum (LANGSTEIN, *B. Ph. P.* **1**, 515).

Darst. Durch Spaltung der dl-Glutaminsäure (S. 493): Beim Erkalten einer heißen wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Benzoyl-dl-glutaminsäure und 2 Mol.-Gew. Strychnin scheidet sich das neutrale Salz der Benzoyl-l-glutaminsäure ab, das durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigt und durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Kalilauge und Salzsäure in die freie Benzoyl-l-glutaminsäure übergeführt wird. Befreit man die Mutterlauge vom auskrystallisierten benzoyl-l-glutaminsauren Strychnin durch Kalilauge vom Strychnin, säuert dann an und dampft ein, so scheidet sich zunächst etwas Benzoyl-dl-glutaminsäure, später Benzoyl-d-glutaminsäure ab. Man reinigt diese durch Behandlung mit basischem Bleiacetat und Zerlegung des gut krystallisierten Bleisalzes mit H_2S. Die reinen Benzoylglutaminsäuren

werden schließlich durch Erhitzen mit 10%iger Salzsäure auf 100° gespalten (E. FISCHER, *B.* **32**, 2469). — Man hydrolysiert Weizenprolamin (Gliadin) mit rauchender Salzsäure, kocht die Flüssigkeit mit ziemlich viel Tierkohle, leitet in das unter vermindertem Druck stark eingeengte Filtrat HCl ein, impft mit salzsaurer Glutaminsäure und bewahrt bei 0° auf. War die Lösung zu stark eingeengt oder sehr unrein, so erhält man nur unvollkommene und unreine Krystallisationen. In diesen Fällen dampft man zur Entfernung der Salzsäure wiederholt mit Wasser unter vermindertem Druck ein und entfärbt mit Tierkohle. Gelingt dies nicht, so wird die Lösung mit überschüssigem Cuprooxyd geschüttelt, das Filtrat vom gelösten Kupfer durch H_2S befreit und die nunmehr nur noch leicht gelb gefärbte Lösung nach dem Einengen mit HCl behandelt. Das salzsaure Salz scheidet sich dann leicht und vollständig ab und wird aus Salzsäure umkrystallisiert. Ausbeute 30—37% des Ausgangsmaterials (F. HOPPE-SEYLER's Handbuch der physiologisch- u. pathologisch-chemischen Analyse, bearb. v. H. THIERFELDER, 8. Aufl. [Berlin 1909], S. 514; ABDERHALDEN, Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, herausgeg. von ABDERHALDEN, Bd. II [Berlin u. Wien 1910], S. 492). Zur Abscheidung aus Eiweiß-Spaltungsgemischen durch Chlorwasserstoff vgl. auch: ÉTARD, *C. r.* **133**, 1231. — Man setzt zu 100 g Melasse-Abfallauge, die auf 66—70° Balling eingedickt ist, 10 g 96%igen Alkohol und allmählich 12,5—13,5 g konz. Schwefelsäure, fällt die Alkalisulfate durch 40—60 g Alkohol aus, filtriert nach dem Abkühlen auf 50° in der Luftleere ab und läßt entweder langsam krystallisieren oder fällt die Säure mit der 3—4-fachen Menge 96%igem Alkohol aus. Man löst sie in siedendem 50%igem Alkohol und reinigt durch Tierkohle und Umkrystallisieren; Ausbeute mindestens 7% der Abfalllaugentrockensubstanz (ANDRLÍK, *C.* **1903** II, 792). — Ältere Darstellungsverfahren: RITTHAUSEN, *J. pr.* [1] **99**, 454; **103**, 233; **107**, 220.

Rhombisch bisphenoidisch (VOM RATH, *J. pr.* [1] **107**, 234; OEBBEKE, *B.* **17**, 1725; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 407). Schmilzt bei 200° (unkorr.) (MENOZZI, APPIANI, *R. A. L.* [4] **7** I, 34), 202—202,5° (SCHULZE, BOSSHARD, *B.* **16**, 314), rasch erhitzt, bei 206° (korr.) unter Zers. (E. FISCHER, KROPP, STAHLSCHMIDT, *A.* **365**, 183). $D_{4\,ac}^{20}$: 1,538 (WALDEN, *B.* **29**, 1700). — 1 Tl. löst sich bei 16° in 100 Tln. Wasser, bei 15° in 302 Tln. 32%igem und in 1500 Tln. 80%igem Alkohol (RITTHAUSEN, *J. pr.* [1] **99**, 456). — Ist in wäßr. und saurer Lösung rechtsdrehend, die neutralen Salze sind linksdrehend (SCHEIBLER, *B.* **17**, 1728). Drehungsvermögen der Glutaminsäure in wäßr. Lösung: $[\alpha]_D^{21}$: +10,2° (c = 2) (SCH., *B.* **17**, 1727); $[\alpha]_D^{22}$: +12,5° (c = 2) (MENOZZI, APPIANI, *R. A. L.* [4] **7 I**, 34); $[\alpha]_D^{20}$: +12,04° (p = 1) (ANDRLÍK, *C.* **1903** II, 1054). Drehungsvermögen in wäßr. Lösung bei Gegenwart von 1 Mol.-Gew. Salzsäure: $[\alpha]_D^{20}$: +30,85° (p = 4,7; D: 1,0203) (E. F., *B.* **32**, 2470); $[\alpha]_D^{15}$: +27,5° (c = 3,2) (M., A.); $[\alpha]_D^{21}$: +20,4° (c = 4) (SCH.). Drehungsvermögen in verd. Salpetersäure: $[\alpha]_D^{22}$: +29,9° (c = 4) (SCH.). Für die Lösung des Calciumsalzes (2 g Glutaminsäure in 50 ccm wäßr. Lösung) ist $[\alpha]_D^{22}$: —4,7° (berechnet auf freie Säure) (SCH.); für die Lösung des Bariumsalzes (2 g Glutaminsäure in 50 ccm wäßr. Lösung) ist $[\alpha]_D^{15}$: —4,6° (berechnet auf freie Säure) (M., A.). Über die Veränderung des Drehungsvermögens durch Zusatz von Säuren und Basen vgl. ANDRLÍK, *C.* **1903** II, 1054. — Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 544,2 Cal. (E. FISCHER, WREDE, *C.* **1904** I, 1548). — Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* **8**, 489. Bestimmung der Konstante der sauren Dissoziation durch Diazoessigesterzersetzung: k_S: $4,12 \times 10^{-5}$ (HOLMBERG, *Ph. Ch.* **62**, 730). Glutaminsäure vermag in alkal. Lösung ½ Mol.-Gew. Kupferoxyd in Lösung zu halten (HOFMEISTER, *A.* **189**, 38). Fällbarkeit durch Phosphorwolframsäure: LEVENE, BEATTY, *H.* **47**, 150. Salzbildung mit Farbstoffbasen: SUIDA, *H.* **50**, 183.

Glutaminsäure zerfällt bei 150—160° in Wasser und linksdrehende Pyrrolidon-carbonsäure („Pyroglutaminsäure") (Syst. No. 3366) (MENOZZI, APPIANI, *G.* **24** I, 373); beim Erhitzen des Ammoniumsalzes auf 150° entstehen linksdrehende Pyrrolidoncarbonsäure und das Amid dieser Säure (M., A.). Bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd entstehen Bernsteinsäure, NH_3 und CO_2 (DAKIN, *C.* **1909** I, 1387). Glutaminsäure gibt bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. unterchlorigsaurem Natrium in Wasser in der Kälte eine Lösung, welche beim Erwärmen dimolekulare β-Aldehydo-propionsäure (Bd. III, S. 667) liefert (LANGHELD, *B.* **42**, 393, 2371; D. R. P. 226226; *C.* **1910** II, 1104). Glutaminsäure reduziert alkalische Kupferlösung nicht (HOFMEISTER, *A.* **189**, 14). Wird von konz. Jodwasserstoffsäure bei 220° in Buttersäure, CO_2 und NH_3 zerlegt (KWISDA, *M.* **12**, 426). Durch Erhitzen mit Barytwasser auf 150—160° wird die Glutaminsäure racemisiert (MENOZZI, APPIANI, *G.* **24** I, 383); neben der inaktiven Glutaminsäure entsteht Pyrrolidoncarbonsäure (E. FISCHER, KROPP, STAHLSCHMIDT, *A.* **365**, 183). Auch bei der Benzoylierung in Gegenwart von Natriumdicarbonat findet teilweise Racemisierung statt (E. FISCHER, *B.* **32**, 2465). Bindung von Kohlendioxyd durch Glutaminsäure in Gegenwart von Kalkmilch: SIEGFRIED, NEUMANN, *H.* **54**, 431. — Glutaminsäure ist ein ausgezeichneter Nährstoff für Schimmelpilze (EMMERLING, *B.* **35**, 2289). Geht bei der Zers. durch Fäulnisbazillen hauptsächlich in Buttersäure über (BRASCH, NEUBERG, *Bio. Z.* **13**, 299; BORCHARDT, *H.* **59**, 96); daneben entstehen Ameisensäure und Bernsteinsäure (BR., N.; BR., *Bio. Z.* **18**, 380). Liefert bei der ammoniakalischen

Gärung in Gegenwart von Bierhefe Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und NH_3 (EFFRONT, *C.* **1909** I, 1663). Wird durch Blumenerde oder durch das in ihr enthaltene Buttersäurebacterium in NH_3 und flüchtige Fettsäuren, vor allem Buttersäure, gespalten (EFF., *C. r.* **148**, 238). Wird durch lebende Hefe in Gegenwart von Zucker in Bernsteinsäure verwandelt (EHRLICH, *Bio. Z.* **18**, 391). Schicksal im Tierkörper: STOLTE, *B. Ph. P.* **5**, 23. — d-Glutaminsäure schmeckt schwach sauer und hinterher fade (E. FISCHER, *B.* **35**, 2662 Anm.).

Salze. $(NH_4)_2C_5H_7O_4N$ (über H_2SO_4). Wawellitartige Krystallaggregate. Geht beim Trocknen bei 110—115° in $NH_4C_5H_8O_4N$ über (HABERMANN, *A.* **179**, 250). — $NaC_5H_8O_4N$ (bei 120°). Schwer krystallisierender Sirup (HA.). — $CuC_5H_7O_4N + 2 H_2O$. Blaues Krystallpulver (RITTHAUSEN, *J. pr.* [1] **107**, 238; SCHULZE, BOSSHARD, *B.* **16**, 314). Unlöslich in siedendem Wasser (R.). — $CuC_5H_7O_4N + 2^1/_2 H_2O$. Blaue Krystalle (R.). Löslich in ca. 3400 Tln. kaltem und 400 Tln. kochendem Wasser (HOFMEISTER, *A.* **189**, 23). — $CuC_5H_7O_4N + 3 H_2O$. Amorpher Niederschlag (R.). — $AgC_5H_8O_4N$. Graue Masse (RITTHAUSEN, *J. pr.* [1] **99**, 460; MENOZZI, APPIANI, *G.* **24** I, 372). — $Ag_2C_5H_7O_4N$ (bei 100°). Sandiger Niederschlag (HA., *A.* **179**, 250; M., A.). — $Ca(C_5H_8O_4N)_2$ (bei 120°). Krystallmasse (HA.). — $Ba(C_5H_8O_4N)_2$. Emailartig. Löslich in Wasser (RITTHAUSEN, *J. pr.* [1] **99**, 459; vgl. SIEGFRIED, *H.* **45**, 255). — $BaC_5H_7O_4N + 6 H_2O$. Wawellitartige Nadelgruppen (charakteristisch (HA., *A.* **179**, 251). — $ZnC_5H_7O_4N + 2 H_2O$. Nadeln, die bei 150° wasserfrei werden. 100 ccm Wasser von Zimmertemperatur lösen 0,064 g (KUTSCHER, *H.* **38**, 117).

$C_5H_9O_4N + HCl$ (bei 100°). Tafeln. Rhombisch bisphenoidisch (BECKE, *Z. Kr.* **5**, 366; ARTINI, *Z. Kr.* **23**, 172; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 409). Sehr schwer löslich in kalter konz. Salzsäure (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* **169**, 158). — $C_5H_9O_4N + HBr$. Krystalldrusen (HL., HA.). Rhombisch bisphenoidisch (DITSCHEINER, *A.* **169**, 159; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 410).

[d-Glutaminsäure]-monoäthylester $C_7H_{13}O_4N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Behandeln der Säure mit Alkohol und HCl und Zerlegen des Hydrochlorids mit Ag_2O (HABERMANN, *A.* **179**, 254). — Schuppen (aus 50%igem Alkohol). F: 164—165°. Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in kaltem absol. Alkohol, unlöslich in Äther. — Gibt beim Erhitzen mit alkoh. NH_3 auf 140—150° inakt. Pyrrolidoncarbonsäureamid (H.; MENOZZI, APPIANI, *G.* **24** I, 385).

[d-Glutaminsäure]-diäthylester $C_9H_{17}O_4N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Sättigen einer Suspension von 10 g d-Glutaminsäure in 75 ccm absol. Alkohol mit Chlorwasserstoff, 3-stdg. Kochen nach Zusatz des doppelten Vol. Alkohols, Eindampfen im Vakuum und Zerlegen des Rückstandes mit Kaliumcarbonat (E. FISCHER, *B.* **34**, 453). — Öl. Kp_{10}: 139—140°. D^{17}: 1,0737. Sehr leicht löslich in Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: +7,34°.

[d-Glutaminsäure]-monoamid, Glutamin $C_5H_{10}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. H. SCHIFF, *A.* **310**, 42. — *V.* Sehr verbreitet in Pflanzen. Findet sich [neben wechselnden Mengen der l- oder dl-Verbindung? (vgl. SCHULZE, *B.* **39**, 2933; *L. V. St.* **65**, 241; SCHU., GODET, *L. V. St.* **67**, 315)] im Adlerfarn (SCHULZE, *L. V. St.* **48**, 51; *H.* **20**, 328), in Aspidium filix mas (?) und Asplenium filix femina (?) (SCHU., *L. V. St.* **48**, 52; *H.* **20**, 331), in den Keimpflanzen von Picea excelsa (SCHU., *H.* **22**, 436), in den etiolierten Keimpflanzen von Spinacia glabra (SCHU., *L. V. St.* **49**, 442), in verdunkelten Blättern von Beta vulgaris (SCHU., *L. V. St.* **48**, 51), in der Wurzel von Beta vulgaris (SCHU., *B.* **10**, 85; SCHU., BOSSHARD, *B.* **16**, 312; SCHU., *L. V. St.* **48**, 40; SELLIER, *C.* **1904** I, 789), daher auch in Runkelrübenmelasse (SCHEIBLER, *B.* **2**, 296; vgl. *B.* **17**, 1725), in verdunkelten Blättern von Saponaria officinalis (SCHU., *H.* **20**, 332; *L. V. St.* **48**, 50), in den etiolierten Keimpflanzen von Spergula arvensis (SCHU., *L. V. St.* **49**, 442), von Lepidium sativum (SCHU., *L. V. St.* **49**, 442) und von Brassica napus L. (SCHU., *L. V. St.* **48**, 48), in den Wurzeln von Brassica napobrassica Mill. (SCHU., *L. V. St.* **48**, 41), in den Knollen von Brassica oleracea var. gongyloides L. (SCHU., *L. V. St.* **48**, 41), in den Keimpflanzen von Sinapis alba (SCHU., *L. V. St.* **48**, 48; **49**, 444), in den etiolierten Keimpflanzen von Raphanus sativus var. radicula (SCHU., *L. V. St.* **49**, 442), in den Wurzeln von Raphanus sativus var. rapiforus (SCHU., *L. V. St.* **48**, 45), in den etiolierten Keimpflanzen von Camelina sativa (SCHU., *L. V. St.* **49**, 442), in den Keimpflanzen von Vicia sativa (v. GORUP-BESANEZ, *B.* **10**, 780), im Saft von Citrus aurantium Risso (SCURTI, DE PLATO, *C.* **1908** II, 1370), in den Keimpflanzen von Ricinus communis (SCHULZE, *L. V. St.* **48**, 47; **49**, 444), in den Wurzeln von Apium graveolens (SCHU., *L. V. St.* **48**, 44), in der Mohrrübe (SCHU., *L. V. St.* **48**, 40), in den Knollen von Stachys Sieboldii Miq. (v. PLANTA, SCHULZE, *L. V. St.* **40**, 278; SCHU., *L. V. St.* **48**, 45), in der Kartoffel (SCHU., *L. V. St.* **59**, 331), in den Keimpflanzen von Cucurbita Pepo (SCHU., *L. V. St.* **48**, 46; SCHU., BARBIERI, *J. pr.* [2] **20**, 391), in den etiolierten Keimpflanzen von Helianthus annuus (SCHU., *L. V. St.* **48**, 49). Über Bildung und Verbreitung im Pflanzenreich und über die pflanzenphysiologische Bedeutung des Glutamins vgl.: SCHULZE, *H.* **20**, 328, 334; **24**, 18; *B.* **29**, 1882; *Ch. Z.* **21**,

625; *L. V. St.* **48**, 33; **49**, 442. — *B.* Bei der Zers. der Eiweißstoffe aus dem Samen von Croton Tiglium L. durch das darin enthaltene proteolytische Enzym (SCURTI, PARROZZANI, *G.* **37** I, 495, 501). — *Darst.* Frischer Runkelrübensaft wird erst mit Bleiessig und dann mit möglichst neutralem Mercurinitrat gefällt; man zerlegt den Quecksilberniederschlag durch H_2S, neutralisiert die erhaltene Lösung mit Ammoniak und dampft, indem man zeitweise wenig Ammoniak zusetzt, ein (SCHULZE, BOSSHARD, *B.* **16**, 312; SCHU., *L. V. St.* **65**, 239).

Nadeln (aus Wasser). 1 Tl. löst sich bei 18° in ca. 27,7 Tln. Wasser (SCHULZE, GODET, *L. V. St.* **67**, 315). Sehr wenig löslich in Alkohol (SELLIER, *C.* **1904** I, 789). Das Drehungsvermögen der aus Pflanzen dargestellten Glutamin-Präparate ist schwankend; wahrscheinlich enthalten sie neben der d-Verbindung auch die racemische oder die l-Verbindung in wechselnder Menge[1]) (SCHULZE, *B.* **39**, 2932; *L. V. St.* **65**, 237). An den reinsten Präparaten wurde beobachtet: $[\alpha]_D^{19}$: +5,8° bis +6,45° (in Wasser; c = 4) (SCHU.); $[\alpha]_D^{20}$: +6,15° (in 1%iger wäßr. Lösung) (SE., *C.* **1904** I, 789). Die Drehung wird durch neutrales Bleiacetat vermindert, durch Bleiessig, das einen sich langsam ausscheidenden Niederschlag erzeugt, in Linksdrehung verwandelt (SE., *C.* **1904** I, 789); die Drehung betrug auf Zusatz von $^1/_{10}$ Vol. Bleiessig nach 8—10 Stdn. $[\alpha]_D^{20}$: —22,3° (SE., *Biochem. Zentralblatt* **3**, 469); durch Zusatz von Essigsäure wird die Drehung wieder auf die normale Höhe gebracht (SE., *C.* **1904** I, 789). Säuren bewirken eine Steigerung der Rechtsdrehung (SCHU., BOSSHARD, *B.* **18**, 390). Glutamin reagiert schwach sauer; die Acidität nimmt gegen Phenolphthalein und Rosolsäure mit steigender Temperatur zu (SE., *C.* **1904** I, 789). Glutamin entwickelt beim Kochen mit verd. Salzsäure oder Natronlauge Ammoniak (SCHU., *L. V. St.* **48**, 37). Während bei Destillation mit CaO im Vakuum bei 36—40° NH_3 abgespalten wird, sind MgO und $BaCO_3$ unter diesen Bedingungen ohne Wirkung (SE., *C.* **1904** I, 789; vgl. SCHU., *L. V. St.* **65**, 243). Glutamin gibt mit Mercurinitrat einen flockigen Niederschlag (SCHU., BOSSHARD, *B.* **16**, 312). — Nachweis von Glutamin in Pflanzensäften: SCHU., *Fr.* **22**, 325. — Quantitative Bestimmung in Pflanzensäften: SCHU., *J. pr.* [2] **31**, 233; *L. V. St.* **65**, 237.

$Cu(C_5H_9O_3N_2)_2$. *B.* Man sättigt eine warme wäßr. Lösung von Glutamin mit $Cu(OH)_2$ oder mit Kupferacetat (SCHULZE, *L. V. St.* **48**, 37). Sehr schwer lösliche Krystalle. — $Cd(C_5H_9O_3N_2)_2$. Prismatische Krystalle. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Beim Kochen der wäßr. Lösung scheidet sich Cadmiumhydroxyd ab (SCHULZE, GODET, *L. V. St.* **67**, 317).

Chloracetyl-d-glutaminsäure $C_7H_{10}O_5NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus d-Glutaminsäure, Chloracetylchlorid und n-Natronlauge unter Kühlung (E. FISCHER, KROPP, STAHLSCHMIDT, *A.* **365**, 186). — Nadeln oder Prismen (aus Essigester + Petroläther). F: 143° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser, Essigester, Alkohol und Aceton, schwer löslich in Äther und Chloroform, fast unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D^{21}$: —13,5° (in Wasser; 0,4012 g in 4,3060 g Lösung). — Gibt mit wäßr. Ammoniak Glycyl-d-glutaminsäure. — Besitzt einen stark sauren Geschmack.

[d-α-Brom-isocapronyl]-d-glutaminsäure $C_{11}H_{18}O_5NBr = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus d-Glutaminsäure, d-α-Brom-isocapronylchlorid und n-Natronlauge (E. FISCHER, *B.* **40**, 3710). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 108° bis 109° (korr.). Leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Äther und heißem Chloroform, schwer in Benzol, fast unlöslich in Petroläther. Dreht in wäßr. Lösung ganz schwach links.

Carboxy-d-glutaminsäure $C_6H_9O_6N = HO_2C\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Calciumsalz entsteht aus d-Glutaminsäure und CO_2 in Gegenwart von Kalkmilch (SIEGFRIED, *H.* **46**, 407). — $Ca_3(C_6H_6O_6N)_2$.

Optisch aktive (?) α-Ureido-glutarsäure, ganz oder teilweise racemisierte Carbaminyl-glutaminsäure $C_6H_{10}O_5N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von d-Glutaminsäure mit Harnstoff und Barytwasser (LIPPICH, *B.* **41**, 2967). — Nadeln (aus Wasser, Alkohol und Aceton). Schmilzt bei 150° (im geschlossenen Capillarrohr). Löslich in 48 Tln. Wasser von 20° und in ca. 80 Tln. Alkohol. — $Ag_2C_6H_8O_5N_2$. Nadeln. — Quecksilbersalz. Nadeln.

Glycyl-d-glutaminsäure $C_7H_{12}O_5N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Chloracetyl-d-glutaminsäure und 25%igem wäßr. Ammoniak bei 25°; wird durch Lösen in wenig Wasser und Fällen mit absol. Alkohol gereinigt (E. FISCHER, KROPP, STAHLSCHMIDT, *A.* **365**, 188). — Amorph. Sintert von ca. 165° an und schmilzt bei 178° (korr.). $[\alpha]_D^{20}$: —6,3° (in Wasser; 0,1849 g in 1,8382 g Lösung). — Wird beim Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° unter Bildung von d-Glutaminsäure verseift. — $CuC_7H_{10}O_5N_2 + 3^1/_2 H_2O$. Hellblaues Pulver (aus Wasser); wird bei 115—120° unter

---

[1]) Nach dem für die 4. Aufl. dieses Handbuchs geltenden Literatur-Schlußtermin [1. I. 1910] führen SCHULZE, TRIER (*B.* **45**, 257) einen Teil der Schwankungen auf einen geringen Gehalt ihrer Präparate an d-Glutaminsäure zurück.

15 mm Druck wasserfrei und zersetzt sich dann gegen 213° (korr.). 1 Tl. löst sich in ca. 150 Tln. heißem Wasser (E. F., K., S., *A.* **365**, 198).

[l-Leucyl]-d-glutaminsäure $C_{11}H_{20}O_5N_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus [d-α-Brom-isocapronyl]-d-glutaminsäure in wäßr. 25%igem Ammoniak bei 25° (E. FISCHER, *B.* **40**, 3711). Bei der partiellen Hydrolyse von Gliadin mit 70%iger Schwefelsäure (E. F., ABDERHALDEN, *B.* **40**, 3559). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt gegen 232° (korr.) unter Zers. (E. F.; E. F., A.). Löslich in 30 Tln. heißem Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, leicht in verd. Salzsäure (E. F.). $[\alpha]_D^{20}$: +10,5° (in n-Salzsäure; 0,597 g in 7,29 g Lösung) (E. F.). — Ist durch Pankreassaft hydrolysierbar (E. F., A., *H.* **51**, 267). Schmeckt schwach sauer und schwach abstumpfend (E. F.).

b) ***Linksdrehende α-Amino-glutarsäure, l-Glutaminsäure*** $C_5H_9O_4N$ = $HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* durch Spaltung der benzoylierten dl-Glutaminsäure s. bei d-Glutaminsäure, S. 489. Durch Einw. von Penicillium glaucum auf dl-Glutaminsäure (SCHULZE, BOSSHARD, *H.* **10**, 143; MENOZZI, APPIANI, *G.* **24** I, 378). — Gleicht ganz der d-Glutaminsäure. Schillernde Blättchen (aus Wasser). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 213° (korr.) unter Zers. (E. FISCHER, *B.* **32**, 2468; vgl. dazu auch E. FISCHER, KROPP, STAHLSCHMIDT, *A.* **365**, 183, 184). Für eine 4%ige wäßr. Lösung ist $[\alpha]_D^{26}$: −12,9° (M., A.). Für die salzsaure Lösung ist $[\alpha]_D^{19}$: −31,1° (1,0 g Glutaminsäure und 1,8 g HCl in 20 ccm Lösung) (SCH., B.); $[\alpha]_D^{20}$: −30,05° (0,2863 g l-Glutaminsäure und die äquimolekulare Menge HCl in 5,4078 g Lösung) (E. F.); $[\alpha]_D^{26}$: −29,52° (1,0726 g und 0,2663 g HCl in 20 ccm Lösung) (M., A.). — l-Glutaminsäure ist geschmacklos (M., A.). — $CuC_5H_7O_4N + 3H_2O$. Blaues Krystallpulver (SCH., B.).

c) ***Inaktive α-Amino-glutarsäure, dl-Glutaminsäure*** $C_5H_9O_4N$ = $HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei 5-stdg. Erhitzen von d-Glutaminsäure mit Barytwasser auf 160° (MENOZZI, APPIANI, *G.* **24** I, 383). Aus α-Oximino-glutarsäure (Bd. III, S. 789) mit Zinn und Salzsäure (WOLFF, *A.* **260**, 119). Durch Erhitzen von inaktiver Pyrrolidoncarbonsäure („Pyroglutaminsäure") (Syst. No. 3366) oder von inaktivem Pyrrolidoncarbonsäureamid mit Salzsäure oder mit 1 Mol.-Gew. Barytwasser (M., A., *G.* **24** I, 383; *R. A. L.* [5] **3** I, 38). — *Darst.* Man erhitzt 50 g d-Glutaminsäure mit einer Lösung von 210 g krystallinischem Bariumhydroxyd in 1 Liter Wasser 9 Stdn. im Autoklaven auf 160—170° (E. FISCHER, KROPP, STAHLSCHMIDT, *A.* **365**, 183). — Krystalle (aus Wasser). Rhombisch (LINCK, *A.* **260**, 123; ARTINI, *R. A. L.* [4] **7** I, 40; HINTZE, *A.* **365**, 184). Krystallisiert aus Wasser bei 37° als Racemform (E. F., K., ST., *A.* **365**, 185); unter gewissen anderen Bedingungen kann bei der Krystallisation aus Wasser Zerfall in d- und l-Säure eintreten (MENOZZI, APPIANI, *R. A. L.* [4] **7** I, 39; *G.* **24** I, 383; ARTINI, *Giornale di Mineralogia* **2**, 36 [1891]; vgl. dazu: E. F., *B.* **32**, 2451; E. F., K., ST., *A.* **365**, 186). Schmilzt unter Zers. bei 198° (WOLFF, *A.* **260**, 122), 199° (E. F., K., ST.). D: 1,4601 (HI., *A.* **365**, 184). Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem; 1 Tl. löst sich in 66,7 Tln. Wasser von 20° (Wo.), in 61,09 Tln. Wasser von 13° (M., A., *R. A. L.* [4] **7** I, 39), in 59,5 Tln. Wasser von 19° (SCHULZE, *H.* **9**, 256). Schwer löslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Ligroin (Wo.). Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* **8**, 489. — Liefert beim Erhitzen auf 150° Pyrrolidoncarbonsäure (MENOZZI, APPIANI, *G.* **24** I, 384; *R. A. L.* [5] **3** I, 39). Bei der Einw. von Penicillium glaucum auf die wäßr. Lösung hinterbleibt nur l-Säure (SCHULZE, BOSSHARD, *H.* **10**, 143; M., A., *G.* **24** I, 384; *R. A. L.* [5] **3** I, 39). Wird durch die gewöhnlichen Fäulniserreger nicht merklich anders abgebaut als d-Glutaminsäure (NEUBERG, *Bio. Z.* **18**, 431). Nach Verfütterung an Kaninchen findet sich im Harn nur l-Glutaminsäure (WOHLGEMUTH, *B.* **38**, 2065).

$CuC_5H_7O_4N + 2^1/_2H_2O$. Nadeln. 1 Tl. braucht mehr als 1000 Tle. siedendes Wasser zur Lösung (WOLFF). — $CuC_5H_7O_4N + 3H_2O$. Blaues Krystallpulver (SCHULZE, *H.* **9**, 110). — $C_5H_9O_4N + HCl$. Tafeln. Rhombisch (LINCK, *A.* **260**, 121). F: 193° (Zers.); sehr leicht löslich in Wasser; schwer in kalter konz. Salzsäure (WOLFF, *A.* **260**, 120).

dl-Glutaminsäure-monoäthylester $C_7H_{13}O_4N$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dl-Glutaminsäure durch Alkohol und Chlorwasserstoff (MENOZZI, APPIANI, *R. A. L.* [5] **3** I 39; *G.* **24** I, 384). — Gleicht dem Ester der d-Säure (S. 491). F: gegen 185°.

Chloracetyl-dl-glutaminsäure $C_7H_{10}O_5NCl$ = $CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus inaktiver Glutaminsäure, Chloracetylchlorid und n-Natronlauge (E. FISCHER, KROPP, STAHLSCHMIDT, *A.* **365**, 196). — Krystalle. Beginnt gegen 120° zu sintern und schmilzt

bis 123° vollständig; bräunt und zersetzt sich etwa 40° oberhalb des Schmelzpunktes. Gleicht in der Löslichkeit der aktiven Verbindung (S. 492).

Chloracetyl-dl-glutamyl-diglycin $C_{11}H_{16}O_7N_3Cl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem entsprechenden Diäthylester (s. u.) und n-Natronlauge (E. F., KR., ST., *A.* **365**, 193, 199). — Nädelchen (aus Wasser + Aceton). Schmilzt gegen 173° (korr.) unter Aufschäumen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Aceton, Äther und Petroläther. Die wäßr. Lösung reagiert und schmeckt sauer. — Gibt mit Ammoniak Glycylglutamyldiglycin.

Chloracetyl-dl-glutamyl-bis-glycinäthylester $C_{15}H_{24}O_7N_3Cl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man führt Chloracetyl-d-glutaminsäure oder Chloracetyl-dl-glutaminsäure und Acetylchlorid mit PCl_5 in das Dichlorid über und setzt dieses in Äther mit Glycinester um (E. F., KR., ST., *A.* **365**, 191, 199). — Nädelchen (aus absol. Äther). Sintert bei 140°, ist bei 146° (korr.) geschmolzen. Leicht löslich in Chloroform, weniger löslich in heißem Essigester und heißem Wasser, fast unlöslich in Petroläther. Besitzt einen bitteren Geschmack.

Ganz oder teilweise racemisierte α-Ureido-glutarsäure $C_6H_{10}O_5N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ s. S. 492.

Inakt. α.α'-Imino-propionsäure-glutarsäure $C_8H_{13}O_6N = HO_2C\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man bringt salzsauren Glutaminsäurediäthylester mit Acetaldehyd und Kaliumcyanid in wäßr.-äther. Lösung zur Reaktion und verseift das entstandene Nitril mit Salzsäure (STADNIKOW, *B.* **40**, 1018; Ж. **39**, 447; *C.* **1907** II, 1156). — Leimähnliche Masse, die beim Behandeln mit Aceton erstarrt. — $Cu_3(C_8H_{10}O_6N)_2 + 3H_2O$. Blaugrüne Krystalle.

Glycyl-dl-glutaminsäure $C_7H_{12}O_5N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Chloracetyl-dl-glutaminsäure mit wäßr. 25%igem Ammoniak bei 25° (E. FISCHER, KROPP, STAHLSCHMIDT, *A.* **365**, 197). — Undeutlich krystallinisch; hygroskopisch. — $CuC_7H_{10}O_5N_2 + 3^1/_2 H_2O$. Blaue Prismen oder Täfelchen (aus Wasser). Wird bei 115° bis 120° unter 12—15 mm Druck wasserfrei. Zersetzt sich gegen 223° (korr.). Löslich in 40—50 Tln. heißem Wasser.

Glycyl-dl-glutamyl-diglycin $C_{11}H_{18}O_7N_4 = H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Chloracetyl-dl-glutamyl-diglycin und 5 Tln. wäßr. 25%igem Ammoniak bei 25° (E. F., KR., ST., *A.* **365**, 195). — Nadeln (aus Wasser + Alkohol). Färbt sich bei etwa 220° und zersetzt sich gegen 248° (korr.). Fast unlöslich in absol. Alkohol, leicht löslich in heißem Wasser. Reagiert sauer. Wird weder durch Ammoniumsulfat noch durch Phosphorwolframsäure gefällt. — Ist fast geschmacklos. Zeigt schwache Biuretreaktion.

2. *Aminoderivat der Methylbutandisäure* $C_5H_8O_4 = HO_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

2-Amino-2-methyl-butandisäuren, β-Amino-propan-α.β-dicarbonsäuren, β-Amino-brenzweinsäuren, C-Methyl-asparaginsäuren, Homoasparaginsäuren $C_5H_9O_4N = HO_2C\cdot C(CH_3)(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

a) ***Aktive C-Methyl-asparaginsäuren, aktive Homoasparaginsäuren*** $C_5H_9O_4N = HO_2C\cdot C(CH_3)(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Vgl. darüber unten im Artikel dl-Homoasparaginsäure.

b) ***dl-C-Methyl-asparaginsäure, dl-Homoasparaginsäure*** $C_5H_9O_4N = HO_2C\cdot C(CH_3)(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen der Diäthylester von Citraconsäure, Mesaconsäure oder Itaconsäure mit alkohol. Ammoniak auf 105° und Verseifung der Reaktionsprodukte (dl-Homoasparaginsäure-monoamid, -diamid und -imid) mit kochendem Barytwasser (KÖRNER, MENOZZI, *R. A. L.* [5] **2** II, 369, 370, 371; *B.* **27** Ref., 121). Durch Erhitzen von Citraconsäureanhydrid mit alkoh. Ammoniak auf 110° und Verseifung des entstandenen Homoasparaginsäure-monoamids mit kochender verd. Salzsäure (PIUTTI, *G.* **28** II, 148, 155; *B.* **31**, 2039, 2044). — Nach PIUTTI krystallisiert dl-Homoasparaginsäure aus Wasser mit 1 H_2O, das erst bei 180° vollständig abgegeben wird, schmilzt wasserhaltig unter Zers. bei 232—234°, ist löslich in heißem verd. Alkohol, sehr wenig löslich in absol. Alkohol, unlöslich in Äther und hat süß-säuerlichen Geschmack. Nach KÖRNER, MENOZZI scheidet sich aus der inakt. wäßr. Lösung ein Gemenge gleicher Teile von rechten und linken rhombisch-bisphenoidischen (ARTINI, *R. A. L.* [5] **2** II, 372; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 415) Krystallen aus, das mechanisch durch Auslesen getrennt werden kann und zu entgegengesetzt optisch aktiven Homoasparaginsäuren führt. Das Antipodengemisch krystallisiert nach KÖRNER, MENOZZI

mit 1 H_2O, wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 166,5—167°; es ist ziemlich leicht löslich in kaltem, sehr leicht in warmem Wasser. — Bei der Einw. von nitrosen Gasen auf Homoasparaginsäure entsteht dl-α-Methyl-äpfelsäure (dl-Citramalsäure) (P.). — $CuC_5H_7O_4N + 4 H_2O$. Blaue Blättchen. Rhombisch (SCACCHI, *G.* **28** II, 157; *B.* **31**, 2045). Wird bei 140° wasserfrei, zersetzt sich oberhalb 150° (P.).

dl-Homoasparaginsäure-monoamid, dl-C-Methyl-asparagin, dl-Homoasparagin $C_5H_{10}O_3N_2 = HO_2C \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ oder $H_2N \cdot CO \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. H. SCHIFF, *A.* **310**, 39. — *B.* In geringer Menge aus Citraconsäurediäthylester (neben dl-Homoasparaginsäure-diamid) oder aus Mesaconsäurediäthylester (neben dl-Homoasparaginsäure-imid) und alkoh. Ammoniak bei 105° (KÖRNER, MENOZZI, *R. A. L.* [5] **2** II, 370, 373; *B.* **27** Ref., 122). Entsteht aus Citraconsäureanhydrid und alkoh. Ammoniak bei 110° (PIUTTI, *G.* **28** II, 148, 151; *B.* **31**, 2039, 2041). — Krystallisiert aus Wasser mit 2 H_2O rhombisch bipyramidal (ARTINI, *R. A. L.* [5] **2** II, 370; SCACCHI, *G.* **28** II, 152; *B.* **31**, 2042; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 416) in Tafeln, die an der Luft verwittern und über Schwefelsäure (K., M.) oder bei 105° (P.) wasserfrei werden. Krystallisiert aus Alkohol oder Wasser + Alkohol wasserfrei (P.). Schmilzt unter Zers. zwischen 254—256° (P.). Die wäßr. Lösung reagiert sehr schwach sauer (K., M.; P.; H. SCH.). Sie schmeckt süßlich (K., M.; P.). — Gibt mit Alkali und wenig Kupfersalz blauviolette Färbung (H. SCH.; vgl. E. FISCHER, *B.* **35**, 1105). — $Cu(C_5H_9O_3N_2)_2 + 2 H_2O$. Blaue Blätter (aus Wasser). Monoklin prismatisch (SCACCHI; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 417). Wird bei 130—135° wasserfrei; schwer löslich in kaltem Wasser (K., M.), ziemlich leicht in heißem Wasser (K., M.; P.).

dl-Homoasparaginsäure-diamid $C_5H_{11}O_2N_3 = H_2N \cdot CO \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Neben etwas dl-Homoasparaginsäure-monoamid aus Citraconsäurediäthylester und alkoh. Ammoniak bei 105° (KÖRNER, MENOZZI, *R. A. L.* [5] **2** II, 369; *B.* **27** Ref., 122). — Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 175°.

Monomethylen-dl-homoasparagin $C_6H_{10}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot C(CH_3)(N:CH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ oder $HO_2C \cdot C(CH_3)(N:CH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dl-Homoasparagin und Formaldehyd (H. SCHIFF, *A.* **310**, 39). — Krystalle mit 1 H_2O. Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol. — $Cu(C_6H_9O_3N_2)_2$. Wasserhaltige Nadeln.

3. ***Aminoderivate der 2-Methylsäure-butansäure-(1)*** $C_5H_8O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$.

2-Amino-2-methylsäure-butansäure-(1), α-Amino-propan-α.α-dicarbonsäure, α-Amino-äthylmalonsäure $C_5H_9O_4N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(NH_2)(CO_2H)_2$. *B.* Bei der Einw. von methylalkoh. Ammoniak auf α-Brom-äthylmalonsäure (Bd. II, S. 646) (LUTZ, *B.* **35**, 2553). — Krystalle mit 1 H_2O. F: 122° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, weniger leicht in Alkohol, unlöslich in Äther. — Beim Erhitzen auf 125° entsteht α-Amino-buttersäure. — $AgC_5H_8O_4N$.

N-Carbäthoxyderivat des Diäthylesters der 4.4.4-Trichlor-3-amino-2-methylsäure-butansäure, γ.γ.γ-Trichlor-β-[carbäthoxy-amino]-propan-α.α-dicarbonsäure-diäthylester, γ.γ.γ-Trichlor-β-[carbäthoxy-amino]-äthylmalonsäure-diäthylester $C_{12}H_{18}O_6NCl_3 = CCl_3 \cdot CH(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Trichloräthylidenurethan $CCl_3 \cdot CH:N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Bd. III, S. 25), Malonsäurediäthylester und Kaliumäthylat in absol. Äther; man behandelt das Reaktionsprodukt mit verd. Schwefelsäure (DIELS, SEIB, *B.* **42**, 4068). — Schwach gelbes Öl von aromatischem Geruch. Kp_{12}: 198—199°. — Gibt beim Erhitzen mit Eisessig-Bromwasserstoff im geschlossenen Rohr auf 95—100° γ.γ.γ-Trichlor-β-amino-buttersäure.

4. Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_6H_{10}O_4$.

1. ***Aminoderivate der Hexandisäure*** $C_6H_{10}O_4 = HO_2C \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2H$.

2-Amino-hexandisäure, α-Amino-butan-α.δ-dicarbonsäure, α-Amino-adipinsäure $C_6H_{11}O_4N = HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt die Verbindung $C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}N \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$ erst mit Natronlauge und dann mit konz. Salzsäure (SÖRENSEN, *C.* **1903** II, 34). Durch Reduktion von α-Oximino-adipinsäure mit Zinn u. Salzsäure (DIECKMANN, *B.* **38**, 1656). Durch Kochen der Piperidoncarbonsäure $HN{<}{CO \text{———} CH_2 \atop CH(CO_2H) \cdot CH_2}{>}CH_2$ mit Ätzalkalien oder mit konz. Salzsäure (D.). — Scheidet sich aus Wasser oberhalb 20° wasserfrei, unterhalb 0° mit 1 Mol. H_2O aus (S.). Die wasserfreie Säure bildet Lamellen vom Schmelzpunkt 204—206° (korr.) (S.), 205—206°

(unter Aufschäumen) (D.); sie ist löslich in 450 Tln. Wasser bei 19—20°, schwer löslich in Alkohol und Äther (S.); das Monohydrat bildet Nadeln und schmilzt einige Grade unterhalb 204°; es löst sich in 240 Tln. Wasser bei 19—20° (S.). — α-Amino-adipinsäure liefert beim Schmelzen Piperidoncarbonsäure (D.). — Die wäßr. Lösung wird durch $FeCl_3$ rotbraun gefärbt (D.). — $CuC_6H_9O_4N + 2H_2O$. Tiefblaue Krystalle. Verliert im Vakuum, rascher bei 135° 1/2 Mol. H_2O, während der Rest bei 150° entweicht (D.). — Hydrochlorid. Wawellitartige Krystalle. Zerfließlich in Wasser und Alkohol, sehr leicht löslich in konz. Salzsäure.

2.5-Diamino-hexandisäure, α.δ-Diamino-butan-α.δ-dicarbonsäure, α.α'-Diamino-adipinsäure $C_6H_{12}O_4N_2 = HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Man erwärmt 59,6 g krystallisierte wasserhaltige α.α'-Diphthalimido-α.α'-dicarboxy-adipinsäure $[C_6H_4<^{CO}_{CO}>N\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH_2-]_2$ unter 40 mm Druck 24 Stdn. auf 105°, erhitzt das so erhaltene Pulver 1 Stde. auf dem Wasserbade mit 2 Liter 4/10-n-Barytwasser und dampft dann mit 100 ccm konz. Salzsäure ein (SÖRENSEN, ANDERSEN, *H.* **56**, 269; *C.* **1908** II, 682). — Prismatische Krystalle. Zersetzt sich allmählich bei 275° (MAQUENNEscher Block). In den üblichen neutralen Lösungsmitteln unlöslich; in ganz schwacher Schwefelsäure und Salzsäure wenig löslich, in 5-n-Säure leicht löslich; sehr schwer löslich in Ammoniakwasser, leicht in Natronlauge. Salzsaure, einigermaßen starke Lösungen werden von Phosphorwolframsäure sogleich gefällt.

3.4-Diamino-hexandisäure, β.γ-Diamino-butan-α.δ-dicarbonsäure, β.β'-Diamino-adipinsäure $C_6H_{12}O_4N_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen ihres Dilactams (Syst. No. 3588), das aus β.γ-Diamino-butan-α.α.δ.δ-tetracarbonsäure durch Erhitzen auf 180° (W. TRAUBE, *B.* **35**, 4124) oder aus Muconsäure oder Muconsäurediamid durch Erhitzen mit konz. Ammoniak auf 135—140° bezw. 150° entsteht (KÖHL, *B.* **36**, 173), mit Barytwasser. — Würfelförmige Krystalle mit $2H_2O$ (aus Wasser) (T.); enthält vakuumtrocken $1H_2O$, das bei 100° entweicht (K.). Zersetzt sich bei 265—280° (K.). Schwer löslich in kaltem Wasser (K.; T.), leichter in warmem Wasser (T.); leicht löslich in Säuren (T.). — Geht bei 150° langsam in das Dilactam über (K.). — $C_6H_{12}O_4N_2 + 2HCl$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser (T.; K.). — Chloroplatinat. Hellgelbe Prismen (T.).

2. *Aminoderivat der 2-Methyl-pentandisäure* $C_6H_{10}O_4 = HO_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

2.4-Diamino-2-methyl-pentandisäure, α.γ-Diamino-butan-α.γ-dicarbonsäure, α.α'-Diamino-α-methyl-glutarsäure, „Dilanin" $C_6H_{12}O_4N_2 = HO_2C\cdot C(CH_3)(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Hydropyruvinureid $OC<^{NH\cdot C(CH_3)-CH_2-CH\cdot NH}_{NH\cdot CO\qquad\qquad OC—NH}>CO$ (Syst. No. 4171) wird 2 Stdn. mit rauchender Salzsäure auf 165° erhitzt (GABRIEL, *A.* **348**, 71). — Sechsseitige Blätter oder Nadeln (aus Wasser). F: 248—249° (Zers.). Leicht löslich in Wasser. — Gibt beim Stehen mit Kaliumcyanat in wäßr. Lösung ein Reaktionsprodukt, das beim Eindampfen mit Salzsäure Hydropyruvinureid liefert. — Hydrochlorid. Krystalle. In Wasser leicht löslich. — Chloroplatinat. Krystalle. In Wasser leicht löslich.

3. *Aminoderivat der 2-Methylsäure-pentansäure-(1)* $C_6H_{10}O_4 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$.

δ-Dimethylamino-propylmalonsäure-diäthylester-brommethylat, Trimethyl-[δ.δ-dicarbäthoxy-butyl]-ammoniumbromid $C_{13}H_{26}O_4NBr = (CH_3)_3NBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einleiten von Trimethylamin in gekühlten [γ-Brom-propyl]-malonsäure-diäthylester (Bd. II, S. 658) (WILLSTÄTTER, KAHN, *B.* **37**, 1855). — Krystallmasse. Unlöslich in Äther. — Beim Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 130° entsteht das Brommethylat der δ-Dimethylamino-valeriansäure.

4. *Aminoderivat der 3-Methylsäure-pentansäure* $C_6H_{10}O_4 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

2-Amino-3-methylsäure-pentansäure-(1), α-Amino-butan-α.β-dicarbonsäure, α'-Amino-α-äthyl-bernsteinsäure $C_6H_{11}O_4N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandlung der niedrig schmelzenden α'-Brom-α-äthyl-bernsteinsäure (Bd. II, S. 661) mit methylalkoholischem Ammoniak und Zersetzen des gebildeten Ammoniumsalzes mit verd. Salzsäure oder Schwefelsäure; Ausbeute 67% der Theorie (LUTZ, *B.* **35**, 4373). — Prismatische Nädelchen mit $1H_2O$ (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser im Vakuum über H_2SO_4 oder P_2O_5 bei 55—65°. Schmilzt wasserhaltig bei 110—112°, wasserfrei bei

132°. Elektrische Leitfähigkeit: L. — Die wasserhaltige Säure verwandelt sich beim schnellen Erhitzen auf 95—100° in einen nicht krystallisierbaren Sirup von gleicher Zusammensetzung wie die wasserfreie Säure, aber von anderen Eigenschaften. Bleibt beim Kochen mit Barytwasser unverändert. — $AgC_6H_{10}O_4N$. Prismen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

5. *Aminoderivat der 2.3-Dimethyl-butandisäure* $C_6H_{10}O_4 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

2-Amino-2.3-dimethyl-butandisäure, β-Amino-butan-β.γ-dicarbonsäure, α-Amino-α.α'-dimethyl-bernsteinsäure $C_6H_{11}O_4N = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von alkoh. Ammoniak auf Dimethylmaleinsäurediäthylester bei 105°, neben α-Amino-α.α'-dimethyl-bernsteinsäure-imid (Syst. No. 3427) und anderen Produkten (MOLINARI, *B.* **33**, 1412, 1414). Beim Umkrystallisieren von α-Amino-α.α'-dimethyl-bernsteinsäure-imid aus wäßr. Alkohol (M.). Das Anhydrid (Syst. No. 2643) entsteht durch Verseifung von α-Amino-α.α'-dimethyl-bernsteinsäure-imid mit Barytwasser, Entfernung des Bariums durch Schwefelsäure und Eindampfen zum Sirup; man kocht es mit Wasser (M.). — Krystalle. Schmilzt noch nicht bei 330°. Unlöslich in Alkohol und Äther, sehr wenig löslich in Wasser. Sehr leicht löslich in Salzsäure.

Verbindung $C_{12}H_{20}O_7N_2 = [HO_2C \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot CH(CH_3) \cdot CO]_2O$ (?). — $BaC_{12}H_{18}O_7N_2$. *B.* Durch Einw. der äquivalenten Menge Barytwasser auf α-Amino-α.α'-dimethyl-bernsteinsäure-anhydrid (MOLINARI, *B.* **33**, 1414). — Krystallmasse. Zersetzt sich bei 140°.

5. Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_7H_{12}O_4$.

1. *Aminoderivate der Heptandisäure* $C_7H_{12}O_4 = HO_2C \cdot [CH_2]_5 \cdot CO_2H$.

2-Amino-heptandisäure, α-Amino-pentan-α.ε-dicarbonsäure, α-Amino-pimelinsäure $C_7H_{13}O_4N = HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von α-Oximino-pimelinsäure mit Zinn und Salzsäure (DIECKMANN, *B.* **38**, 1660). — Blättchen (aus Wasser). F: 225° (Zers.). Ziemlich löslich in heißem Wasser, sehr schwer in Alkohol und Äther. — Verliert bei ca. 240° annähernd 1 Mol. Wasser. — $FeCl_3$ färbt die wäßr. Lösung rotbraun. — $CuC_7H_{11}O_4N + \frac{1}{2}H_2O$. Blaues Krystallpulver. Wird im Vakuum wasserfrei. Sehr schwer löslich in Wasser.

2.6-Diamino-heptandisäure, α.ε-Diamino-pentan-α.ε-dicarbonsäure, α.α'-Diamino-pimelinsäure $C_7H_{14}O_4N_2 = HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* α.α'-Diphthalimido-α.α'-dicarboxy-pimelinsäure-tetraäthylester $[C_6H_4 <^{CO}_{CO}> N \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2]_2 \cdot CH_2$ wird in wäßr. Alkohol mit $Ba(OH)_2$ auf dem Wasserbad einige Stunden erwärmt und das Reaktionsprodukt mit Salzsäure eingedampft (SÖRENSEN, ANDERSEN, *H.* **56**, 283; *C.* **1908 II**, 683). — Nadeln (aus Wasser + Alkohol). Schmilzt nicht bei 300° (MAQUENNEscher Block). Ziemlich schwer löslich in kaltem, leichter in warmem Wasser; fällt aus dieser Lösung auch beim Abkühlen nicht aus. Unlöslich in den anderen üblichen neutralen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Alkalien und Säuren. Schon schwache Lösungen der Säure werden durch Phosphorwolframsäure gefällt.

2. *Aminoderivat der 3-Methyl-hexandisäure* $C_7H_{12}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

5-Amino-3-methyl-hexandisäure, δ-Amino-β-methyl-butan-α.δ-dicarbonsäure, α'-Amino-β-methyl-adipinsäure $C_7H_{13}O_4N = HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von α'-Oximino-β-methyl-adipinsäure mit Zinn und Salzsäure (DIECKMANN, *B.* **38**, 1658). Durch Kochen von Methylpiperidoncarbonsäure $HN <^{CH(CO_2H) \cdot CH_2}_{CO \text{———} CH_2}> CH \cdot CH_3$ mit Ätzalkalien oder konz. Salzsäure (D.). — Anhydrisiert sich äußerst leicht zu Methylpiperidoncarbonsäure. — $CuC_7H_{11}O_4N + 2H_2O$. Blauer krystallinischer Niederschlag. Wird im Vakuum wasserfrei. Löslich in ca. 1100 Tln. siedendem Wasser.

6. Aminoderivat der Octandisäure $C_8H_{14}O_4 = HO_2C \cdot [CH_2]_6 \cdot CO_2H$.

2.7-Diamino-octandisäure, α.ζ-Diamino-hexan-α.ζ-dicarbonsäure, α.α'-Diamino-korksäure $C_8H_{16}O_4N_2 = HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus α.α'-Dibrom-korksäure durch Erhitzen mit 25%igem Ammoniak und Ammoniumcarbonat auf 120° (NEUBERG, NEIMANN, *H.* **45**, 99). — Nädelchen (aus Ammoniak). Zersetzt sich über 300°

unter Nebelbildung. Löslich in Alkalien und Säuren. — Liefert bei der trocknen Destillation 1.6-Diamino-hexan. Nimmt aus Porzellangefäßen leicht Kieselsäure und Aluminiumhydroxyd auf. Gibt mit Phosphorwolframsäure einen im Überschuß des Fällungsmittels löslichen Niederschlag. Schmeckt fade. — $CuC_8H_{14}O_4N_2$. Blaßblaue Krystalle. Unlöslich in Wasser. — $Ag_2C_8H_{14}O_4N_2$. Weißer Niederschlag. Unlöslich in Wasser. — $C_8H_{16}O_4N_2 + 2HCl$. Krystalle.

7. Aminoderivat der Nonandisäure $C_9H_{16}O_4 = HO_2C \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$.

2.8-Diamino-nonandisäure, *a.η*-Diamino-heptan-*a.η*-dicarbonsäure, *a.a'*-Diamino-azelainsäure $C_9H_{18}O_4N_2 = HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt 30 g *a.a'*-Dibrom-azelainsäure mit der gleichen Menge gepulvertem Ammoniumcarbonat und der 20-fachen Menge konz. Ammoniak 6 Stdn. im Autoklaven auf 120° (NEUBERG, *Bio. Z.* **1**, 290; *C.* **1906** II, 765). — Mikrokrystallinisches Pulver. Schmilzt noch nicht bei 330°. — Schmeckt nicht süß. — $CuC_9H_{16}O_4N_2$. Sehr wenig löslich in Wasser. — $Ag_2C_9H_{16}O_4N_2$. Weißes Pulver. Unlöslich in Wasser; leicht löslich in Ammoniak und in Salpetersäure.

Diäthylester $C_{13}H_{26}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(NH_2) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure durch Alkohol und Chlorwasserstoff; man zerlegt das Hydrochlorid des Esters in konz. wäßr. Lösung durch festes Kali (NEUBERG, *Bio. Z.* **1**, 292; *C.* **1906** II, 765). — Alkal. reagierendes Öl. — $C_{13}H_{26}O_4N_2 + 2HCl$.

8. Aminoderivat der Decandisäure $C_{10}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot [CH_2]_8 \cdot CO_2H$.

2.9-Diamino-decandisäure, *a.ϑ*-Diamino-octan-*a.ϑ*-dicarbonsäure, *a.a'*-Diamino-sebacinsäure $C_{10}H_{20}O_4N_2 = HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot [CH_2]_6 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus *a.a'*-Dibrom-sebacinsäure, 25%igem Ammoniak und Ammoniumcarbonat bei 120° (NEUBERG, NEIMANN, *H.* **45**, 104). — Schuppen. Zersetzt sich oberhalb 300°. Schwer löslich in Wasser; löslich in Alkalien und Säuren (NEU., NEI., *H.* **45**, 104, 105). — Gibt bei der trocknen Destillation 1.8-Diamino-octan (NEU., NEI., *H.* **45**, 116). Bei Behandlung mit salpetriger Säure entsteht *a.a'*-Dioxy-sebacinsäure (NEU., NEI., *H.* **45**, 106). — Schmeckt fade (NEU., NEI., *H.* **45**, 105). — $CuC_{10}H_{18}O_4N_2$. Himmelblaue Nadeln. Unlöslich in Wasser (NEU., NEI., *H.* **45**, 105). — $Ag_2C_{10}H_{18}O_4N_2$. Weißer Niederschlag. Unlöslich in Wasser (NEU., NEI., *H.* **45**, 105).

Diäthylester $C_{14}H_{28}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(NH_2) \cdot [CH_2]_6 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure mit absol. Alkohol und Chlorwasserstoff (NEUBERG, NEIMANN, *H.* **45**, 107). — Stark basische Flüssigkeit von piperidinähnlichem Geruch. Kp_{10}: 240°. Leicht löslich in Alkohol, etwas weniger in Äther, löslich in Wasser, unlöslich in Benzol und Ligroin. — $C_{14}H_{28}O_4N_2 + 2HCl$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — **Pikrat** s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

b) Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_4$.

1. Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_4H_4O_4$.

1. *Aminoderivate der Butendisäuren* $C_4H_4O_4 = HO_2C \cdot CH:CH \cdot CO_2H$.

Aminobutendisäuren, *a*-Amino-äthylen-*a.β*-dicarbonsäuren (Aminofumarsäure und Aminomaleinsäure) $C_4H_5O_4N = HO_2C \cdot CH:C(NH_2) \cdot CO_2H$ bezw. ihre Ester usw. sind desmotrop mit Iminobernsteinsäure $HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CO_2H$ bezw. deren Estern usw., Bd. III, S. 784 ff.

Diäthylaminobutendisäurediäthylester, *a*-Diäthylamino-äthylen-*a.β*-dicarbonsäure-diäthylester (Diäthylaminomaleinsäurediäthylester oder Diäthylaminofumarsäurediäthylester) $C_{12}H_{21}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH:C[N(C_2H_5)_2] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Äquivalente Mengen Diäthylamin und Acetylendicarbonsäurediäthylester werden in äther. Lösung vereinigt (RUHEMANN, CUNNINGTON, *Soc.* **75**, 957). — Gelbliches Öl. Kp_{13}: 180°. D_{25}^{25}: 1,052.

2. *Aminoderivate der Methylsäure-propensäure* $C_4H_4O_4 = CH_2:C(CO_2H)_2$.

Amino-methylsäure-propensäure, *β*-Amino-äthylen-*a.a*-dicarbonsäure, Amino-methylen-malonsäure $C_4H_5O_4N = H_2N \cdot CH:C(CO_2H)_2$ bezw. ihre Ester usw. sind desmotrop mit Iminomethyl-malonsäure $HN:CH \cdot CH(CO_2H)_2$ bezw. deren Estern usw., Bd. III, S. 787 u. 788.

***β*-Methylamino-äthylen-*a.a*-dicarbonsäure-diäthylester, Methylaminomethylen-malonsäure-diäthylester** $C_9H_{15}O_4N = CH_3 \cdot NH \cdot CH:C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ ist desmotrop mit *β*-Methylimino-äthan-*a.a*-dicarbonsäure-diäthylester $CH_3 \cdot N:CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$, S. 81.

β-Diäthylamino-äthylen-α.α-dicarbonsäure-diäthylester, Diäthylaminomethylen-malonsäure-diäthylester $C_{12}H_{21}O_4N = (C_2H_5)_2N \cdot CH:C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen des Diäthylaminsalzes des α.γ-Dicarboxy-glutaconsäure-tetraäthylesters mit Diäthylamin auf 100°, neben Malonsäurediäthylester (RUHEMANN, HEMMY, *B.* **30**, 2025). — Gelbes Öl. Kp_{15}: 188°. D_{23}^{2}: 1,0435. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch $FeCl_3$ violett gefärbt. Riecht ätherisch.

Äthylen-bis-[aminomethylen-malonsäure-diäthylester] $C_{18}H_{28}O_8N_2 = [-CH_2 \cdot NH \cdot CH:C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2]_2$ s. S. 255.

2. Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_5H_6O_4$.

1. ***Aminoderivate der Pentendisäure*** $C_5H_6O_4 = HO_2C \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

β-Amino-glutaconsäure-diäthylester $C_9H_{15}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH:C(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ ist desmotrop mit β-Imino-glutarsäure-diäthylester $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, Bd. III, S. 793.

β-Isobutylamino-glutaconsäure-diäthylester $C_{13}H_{23}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH:C[NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ ist desmotrop mit β-Isobutylimino-glutarsäure-diäthylester $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C[:N \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, S. 171.

2. ***Aminoderivate der 2-Methylsäure-buten-(2)-säure-(1)*** $C_5H_6O_4 = CH_3 \cdot CH:C(CO_2H)_2$.

[α-Amino-äthyliden]-malonsäure-äthylester-methylamid $C_8H_{14}O_3N_2 = CH_3 \cdot C(NH_2):C(CO \cdot NH \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ ist desmotrop mit [α-Imino-äthyl]-malonsäure-äthylester-methylamid $CH_3 \cdot C(:NH) \cdot CH(CO \cdot NH \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, S. 81.

[α-Amino-äthyliden]-malonsäure-alkylester-nitrile, β-Amino-α-cyan-crotonsäure-alkylester $CH_3 \cdot C(NH_2):C(CN) \cdot CO_2 \cdot R$ sind desmotrop mit β-Imino-α-cyan-buttersäure-alkylestern $CH_3 \cdot C(:NH) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot R$, Bd. III, S. 796, 798.

[α-Methylamino-äthyliden]-malonsäure-methylester-nitril, β-Methylamino-α-cyan-crotonsäure-methylester $C_7H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot C(NH \cdot CH_3):C(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ ist desmotrop mit β-Methylimino-α-cyan-buttersäure-methylester $CH_3 \cdot C(:N \cdot CH_3) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$, S. 81.

[β-Chlor-α-amino-äthyliden]-malonsäure-äthylester-nitril, γ-Chlor-β-amino-α-cyan-crotonsäure-äthylester $C_7H_9O_2N_2Cl = CH_2Cl \cdot C(NH_2):C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ ist desmotrop mit γ-Chlor-β-imino-α-cyan-buttersäure-äthylester $CH_2Cl \cdot C(:NH) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, Bd. III, S. 799.

[α-Amino-äthyliden]-thiomalonsäure-äthylester-methylamid $C_8H_{14}O_2N_2S = CH_3 \cdot C(NH_2):C(CS \cdot NH \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ ist desmotrop mit [α-Imino-äthyl]-thiomalonsäure-äthylester-methylamid $CH_3 \cdot C(:NH) \cdot CH(CS \cdot NH \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, S. 81.

3. Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_6H_8O_4$.

1. ***Aminoderivat der 2-Methylsäure-penten-(2)-säure-(1)*** $C_6H_8O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH:C(CO_2H)_2$.

[α-Amino-propyliden]-malonsäure-äthylester-nitril $C_8H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(NH_2):C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ ist desmotrop mit β-Imino-α-cyan-n-valeriansäure-äthylester $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, Bd. III, S. 800.

2. ***Aminoderivat der 3-Methylsäure-penten-(2)-säure-(5)*** $C_6H_8O_4 = CH_3 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

[α-Amino-äthyliden]-bernsteinsäure-diäthylester $C_{10}H_{17}O_4N = CH_3 \cdot C(NH_2):C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ ist desmotrop mit [α-Imino-äthyl]-bernsteinsäure-diäthylester $CH_3 \cdot C(:NH) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, Bd. III, S. 802, Z. 9 v. u.

4. Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_7H_{10}O_4$.

1. ***Aminoderivate der Hepten-(2 oder 3)-disäure*** $C_7H_{10}O_4 = HO_2C \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ oder $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

6-Amino-hepten-(3)-disäure $C_7H_{11}O_4N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH_2$ oder **5-Amino-hepten-(2)-disäure** $C_7H_{11}O_4N = HO_2C \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot NH_2$ oder **6-Amino-hepten-(2)-disäure** $C_7H_{11}O_4N = HO_2C \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH_2$. Als Derivate hiervon sind nach WILLSTÄTTER, *B.* **31**, 1536 die des-**Methyltropinsäuren** (vgl. BAEYER, W., *A.* **317**, 268) (in der Literatur „Methyltropinsäuren" genannt) $C_9H_{15}O_4N = C_5H_7(CO_2H)_2N(CH_3)_2$ bezw. ihre Ester usw. erkannt worden.

Im folgenden wird, entsprechend der Original-Literatur, die von der 6-Amino-hepten-(3)-disäure $C_7H_{11}O_4N = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH_2$ abgeleitete Formel bevorzugt.

Akt. des-Methyltropinsäure-dimethylester-jodmethylat $C_{12}H_{22}O_4NI = CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot N(CH_3)_3I$. *B.* Aus d-Tropinsäure-dimethylester-jodmethylat (Syst. No. 3274) durch Spaltung mit Alkali und Methylieren des Spaltungsprodukts (WILLSTÄTTER, *B.* **28**, 3286). — Krystalle (aus Alkohol + absol. Äther). F: 121—122°. — Zerfällt beim Kochen mit Natronlauge in Trimethylamin und Piperylendicarbonsäure (Bd. II, S. 805).

Inakt. des-Methyltropinsäure-dimethylester $C_{11}H_{19}O_4N = CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von inakt. Tropinsäure-dimethylester-jodmethylat

$$\begin{array}{c} CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot \underset{|}{HC}\cdot N(CH_3)_2I\cdot \underset{|}{CH}\cdot CO_2\cdot CH_3 \\ H_2C\text{———}CH_2 \end{array}$$

(Syst. No. 3274) mit K_2CO_3-Lösung (WILLSTÄTTER, *B.* **28**, 3282). — Öl. Siedet nicht unzersetzt bei 280° (korr.). Mischbar mit Alkohol und Äther. — Liefert beim Erhitzen mit KOH auf 245° Dimethylamin, Adipinsäure, Ameisensäure und wenig Essigsäure (W., *B.* **28**, 3283; vgl. W., *B.* **31**, 1541). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — $2\,C_{11}H_{19}O_4N + 2\,HCl + PtCl_4$. Orangerote Prismen (aus Wasser); Spieße (aus konz. Salzsäure). F: 147—148°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol.

Inakt. des-Methyltropinsäure-monomethylester-chlormethylat $C_{11}H_{20}O_4NCl = CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot N(CH_3)_3Cl$ oder $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot N(CH_3)_3Cl$. *B.* Das Chloroaurat erhält man, wenn man inakt. des-Methyltropinsäure-dimethylester-jodmethylat (s. u.) mit Ag_2O behandelt und die filtrierte Flüssigkeit mit Goldchlorid fällt (W., *B.* **28**, 3286). — $C_{11}H_{20}O_4N\cdot Cl + AuCl_3$. Schwefelgelbe Prismen (aus verd. Alkohol). Erweicht gegen 100°. Fast unlöslich in kaltem Wasser.

Inakt. des-Methyltropinsäure-dimethylester-chlormethylat $C_{12}H_{22}O_4NCl = CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot N(CH_3)_3Cl$. *B.* Das Chloroaurat entsteht durch Zusatz von Goldchlorid zu der mit AgCl behandelten Lösung des inakt. des-Methyltropinsäure-dimethylester-jodmethylats (s. u.) (W., *B.* **28**, 3286). — $C_{12}H_{22}O_4N\cdot Cl + AuCl_3$. Goldgelbe Prismen (aus sehr verd. Alkohol). F: 118°. Leicht löslich in warmem, schwer in kaltem sehr verdünnten Alkohol.

Inakt. des-Methyltropinsäure-dimethylester-jodmethylat $C_{12}H_{22}O_4NI = CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot N(CH_3)_3I$. *B.* Aus inakt. des-Methyltropinsäure-dimethylester und Methyljodid in Äther (W., *B.* **28**, 3285). — Hygroskopische blumenkohlähnliche Wärzchen (aus Alkohol + absol. Äther). Krystallisiert aus Methylalkohol mit $^1/_2H_2O$. F: 131—132°. Sehr leicht löslich in Wasser, Aceton, Methylalkohol und Äthylalkohol, sehr schwer in Benzol und Ligroin, unlöslich in Äther. — Zerfällt beim Kochen mit Natronlauge in Trimethylamin und Piperylendicarbonsäure (Bd. II, S. 805).

Inakt. des-Methyltropinsäure-dipropylester-jodmethylat $C_{16}H_{30}O_4NI = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot N(CH_3)_3I$. *B.* Man behandelt den aus inakt. Tropinsäure-dipropylester-jodmethylat und K_2CO_3-Lösung entstehenden inakt. des-Methyltropinsäure-dipropylester in Äther mit Methyljodid (W., *B.* **28**, 3291). — Prismen und Nadeln (aus absol. Alkohol + absol. Äther). F: 116—117°. Sehr leicht löslich in absol. Alkohol. — Beim Kochen mit konz. Natronlauge entstehen Trimethylamin und Piperylendicarbonsäure.

2. ***Aminoderivat der 2-Methylsäure-hexen-(2)-säure-(1)*** $C_7H_{10}O_4 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:C(CO_2H)_2$.

β-Amino-γ-äthyl-α-cyan-crotonsäure-äthylester $C_9H_{14}O_2N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(NH_2):C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ ist desmotrop mit β-Imino-α-cyan-n-capronsäure-äthylester $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, Bd. III, S. 807.

3. ***Aminoderivat der 3-Methylsäure-hexen-(3 oder 4)-säure-(6)*** $C_7H_{10}O_4 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CO_2H):CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH:CH\cdot CO_2H$.

β-Amino-γ oder α-äthyl-glutaconsäure-monoäthylester $C_9H_{15}O_4N = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):C(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(NH_2):CH\cdot CO_2H$ ist desmotrop mit β-Imino-α-äthyl-glutarsäure-monoäthylester $CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$, Bd. III, S. 808.

5. Aminoderivate der Octen-(2 oder 3)-disäure $C_8H_{12}O_4 = HO_2C\cdot CH:CH\cdot [CH_2]_4\cdot CO_2H$ oder $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot [CH_2]_3\cdot CO_2H$.

Dimethylester einer Dimethylamino-octendisäure, Dimethylgranatensäure-dimethylester $C_{12}H_{21}O_4N = CH_3\cdot O_2C\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3)\cdot N(CH_3)_2$ oder

$CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot N(CH_3)_2$ oder $CH_3 \cdot O_2C \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Bei der Zers. des Methylgranatsäuredimethylesterjodmethylats $\begin{matrix} CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot HC \cdot N(CH_3)_2I \cdot CH \cdot CO_2 \cdot CH_3 \\ H_2C—CH_2—CH_2 \end{matrix}$ (Syst. No. 3274) durch Alkalicarbonate in wäßr. Lösung (PICCININI, *G.* **29** II, 109). — Farbloses Öl. Löslich in verd. Säuren. Liefert keine charakteristischen Salze.

Dimethylgranatensäuredimethylester-jodmethylat $C_{13}H_{24}O_4NI = C_6H_9(CO_2 \cdot CH_3)_2 \cdot N(CH_3)_3I$. *B.* Aus Dimethylgranatensäuredimethylester und Methyljodid (P., *G.* **29** II, 110). — Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 143—144°. — Siedende konz. Natronlauge spaltet in Trimethylamin und „Homopiperylendicarbonsäure" (Bd. II, S. 806).

c) Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_4$.

1. Aminoderivate der 2-Methylsäure-pentadien-(1.3)-säure-(5) $C_6H_6O_4 = HO_2C \cdot CH:CH \cdot C(:CH_2) \cdot CO_2H$.

α-**[Amino-methylen]-glutaconsäure-dimethylester** $C_8H_{11}O_4N = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH:CH \cdot C(:CH \cdot NH_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ ist desmotrop mit *α*-[Iminomethyl]-glutaconsäure-dimethylester $CH_3 \cdot O_2C \cdot CH:CH \cdot CH(CH:NH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$, Bd. III, S. 826.

α-**[Methylamino-methylen]-glutaconsäure-dimethylester** $C_9H_{13}O_4N = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH:CH \cdot C(:CH \cdot NH \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ ist desmotrop mit *α*-[Methylimino-methyl]-glutaconsäure-dimethylester $CH_3 \cdot O_2C \cdot CH:CH \cdot CH(CH:N \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$, S. 81.

2. Aminoderivat des 3.6-Dimethylsäure-octadiens-(2.6) $C_{10}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H):CH \cdot CH_3$.

α.α'-**Bis-[*α*-amino-äthyliden]-adipinsäure-diäthylester** $C_{14}H_{24}O_4N_2 = CH_3 \cdot C(NH_2): C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5):C(NH_2) \cdot CH_3$ ist desmotrop mit *α.α'*-Bis-[*α*-imino-äthyl]-adipinsäure-diäthylester $CH_3 \cdot C(:NH) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(:NH \cdot CH_3$, Bd. III, S. 846.

3. Aminoderivate der Tricarbonsäuren.

a) Aminoderivate der Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_6$.

1. Aminoderivat der Methylsäure-butandisäure $C_5H_6O_6 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$.

3-Amino-2-methylsäure-butanamid-(4)-säure, *β*-**Amino-äthan-*α.α.β*-tricarbonsäure-monoamid**, *α'*-**Amino-*α*-carboxy-bernsteinsäure-monoamid**, „Asparagincarbonsäuremonoamid" $C_5H_8O_5N_2 = H_2N \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Man reduziert „Dicyan-malonäthylestersäure" $NC \cdot C(:NH) \cdot CH(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Bd. III, S. 850) oder „Dicyanmalonacetessigesterlactam" $\begin{matrix} (CH_3 \cdot CO)(C_2H_5 \cdot O_2C)CH—C—C(:NH)—CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ N———CO \end{matrix}$ (Syst. No. 3369) in Wasser durch 3%iges Natriumamalgam (W. TRAUBE, HOEPNER, *A.* **332**, 121, 122, 130). — Täfelchen (aus Ammoniak durch Essigsäure). F: 120° (Zers.).

2. Aminoderivat der 3-Methylsäure-pentandisäure $C_6H_8O_6 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

3-Amino-3-methylsäure-pentandisäure, *β*-**Amino-propan-*α.β.γ*-tricarbonsäure**, *β*-**Amino-tricarballylsäure** $C_6H_9O_6N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(NH_2)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt Aceton-*α.α'*-dicarbonsäureester mit Ammoniak und Blausäure, trägt das entstandene Nitril in konz. Schwefelsäure ein, macht nach 12-stdg. Stehen alkalisch und kocht (SCHROETER, *B.* **38**, 3189). — Das Natriumsalz gibt in neutraler Lösung Niederschläge mit Barium-, Silber- und Kupferlösungen.

b) Aminoderivate der Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_6$.

1. Amino-methylsäure-butendisäure, β-Amino-äthylen-α.α.β-tricarbonsäure $C_5H_5O_6N = HO_2C\cdot C(NH_2):C(CO_2H)_2$ bezw. ihre Ester usw. sind desmotrop mit β-Imino-äthan-α.α.β-tricarbonsäure $HO_2C\cdot C(:NH)\cdot CH(CO_2H)_2$ bezw. deren Estern usw., Bd. III, S. 849 ff.

2. Aminoderivat der 2-Methylsäure-penten-(2 oder 3)-disäure $C_6H_6O_6 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH:C(CO_2H)_2$ oder $HO_2C\cdot CH:CH\cdot CH(CO_2H)_2$.

β-Amino-γ oder α-cyan-glutaconsäure $C_6H_6O_4N_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot C(NH_2):C(CN)\cdot CO_2H$ oder $HO_2C\cdot CH:C(NH_2)\cdot CH(CN)\cdot CO_2H$ bezw. ihre Ester usw. sind desmotrop mit β-Imino-α-cyan-glutarsäure $HO_2C\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot CH(CN)\cdot CO_2H$ bezw. deren Estern usw., Bd. III, S. 851, 852.

3. Aminoderivate der Tricarbonsäuren $C_7H_8O_6$.

1. ***Aminoderivat der 2-Methylsäure-hexen-(2)-disäure*** $C_7H_8O_6 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:C(CO_2H)_2$.

β-Amino-α-cyan-$\Delta^{\alpha.\beta}$-dihydromuconsäure-monoäthylester $C_9H_{12}O_4N_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(NH_2):C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ ist desmotrop mit β-Imino-α-cyan-adipinsäure-monoäthylester $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, Bd. III, S. 854.

2. ***Aminoderivat der 4-Methyl-2-methylsäure-penten-(2)-disäure*** $C_7H_8O_6 = HO_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CH:C(CO_2H)_2$ ***oder der 2-Methyl-4-methylsäure-penten-(2)-disäure*** $C_7H_8O_6 = HO_2C\cdot C(CH_3):CH\cdot CH(CO_2H)_2$.

β-Amino-α oder γ-methyl-γ oder α-cyan-glutaconsäure $C_7H_8O_4N_2 = HO_2C\cdot CH(CH_3)\cdot C(NH_2):C(CN)\cdot CO_2H$ oder $HO_2C\cdot C(CH_3):C(NH_2)\cdot CH(CN)\cdot CO_2H$ bezw. ihre Mono- und Diäthylester sind desmotrop mit β-Imino-α-methyl-α'-cyan-glutarsäure $HO_2C\cdot CH(CH_3)\cdot C(:NH)\cdot CH(CN)\cdot CO_2H$ bezw. deren Mono- und Diäthylestern, Bd. III, S. 855.

4. Aminoderivate der Tricarbonsäuren $C_8H_{10}O_6$.

1. ***Aminoderivat der 2.4-Dimethylsäure-hexen-(2 oder 3)-säure-(1)*** $C_8H_{10}O_6 = HO_2C\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH:C(CO_2H)_2$ oder $HO_2C\cdot C(C_2H_5):CH\cdot CH(CO_2H)_2$.

β-Amino-α oder γ-äthyl-γ oder α-cyan-glutaconsäure $C_8H_{10}O_4N_2 = HO_2C\cdot CH(C_2H_5)\cdot C(NH_2):C(CN)\cdot CO_2H$ oder $HO_2C\cdot C(C_2H_5):C(NH_2)\cdot CH(CN)\cdot CO_2H$ bezw. ihre Mono- und Diäthylester sind desmotrop mit β-Imino-α-äthyl-α'-cyan-glutarsäure $HO_2C\cdot CH(C_2H_5)\cdot C(:NH)\cdot CH(CN)\cdot CO_2H$ bezw. deren Mono- und Diäthylestern, Bd. III, S. 856.

2. ***Aminoderivat der 2.4-Dimethyl-2-methylsäure-penten-(3)-disäure*** $C_8H_{10}O_6 = HO_2C\cdot C(CH_3):CH\cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$.

β-Amino-α.γ-dimethyl-α-cyan-glutaconsäure-diäthylester $C_{12}H_{18}O_4N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(CH_3):C(NH_2)\cdot C(CH_3)(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ ist desmotrop mit β-Imino-α.α'-dimethyl-α-cyan-glutarsäure-diäthylester $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CH_3)\cdot C(:NH)\cdot C(CH_3)(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, Bd. III, S. 857.

4. Aminoderivate der Tetracarbonsäuren.

a) Aminoderivat einer Tetracarbonsäure $C_nH_{2n-6}O_8$.

Aminoderivat der 2.5-Dimethylsäure-hexandisäure $C_8H_{10}O_8 = (HO_2C)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$.

3.4-Diamino-2.5-dimethylsäure-hexandisäure, β.γ-Diamino-butan-α.α.δ.δ-tetracarbonsäure, β.β'-Diamino-α.α'-dicarboxy-adipinsäure $C_8H_{12}O_8N_2 = (HO_2C)_2CH\cdot CH(NH_2)\cdot CH(NH_2)\cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Man reduziert das Natriumsalz des β.β'-Diimino-α.α'-dicarbäthoxy-adipinsäure-dilactams $CO<\begin{smallmatrix}CH(CO_2\cdot C_2H_5)-C{=\!=\!=}N\\ |\\ N{=\!=\!=}C\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\end{smallmatrix}>CO$ in wäßr.

Lösung mit $2^1/_2$ %igem Natriumamalgam + Quecksilber (W. TRAUBE, *B.* 35, 4124). — Kompakte Krystalle oder Tafeln (aus Wasser). — Geht bei 180° unter Abspaltung von CO_2 und Wasser in das Dilactam der β.β'-Diamino-adipinsäure über. — $Ag_2C_8H_{10}O_8N_2$. Nadeln.

b) Aminoderivat einer Tetracarbonsäure $C_nH_{2n-8}O_8$.

Aminoderivat der 2.4-Dimethylsäure-hexen-(2 oder 3)-disäure $C_8H_8O_8$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH:C(CO_2H)_2$ oder $HO_2C\cdot CH_2\cdot C(CO_2H):CH\cdot CH(CO_2H)_2$.

β-Amino-α oder γ-carboxymethyl-γ oder α-cyan-glutaconsäure-monoäthylester $C_{10}H_{12}O_6N_2$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot C(NH_2):C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ oder $HO_2C\cdot CH_2\cdot C(CO_2H):C(NH_2)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ ist desmotrop mit β-Imino-β'-carboxy-α-cyan-adipinsäure-monoäthylester $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot C(:NH)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, Bd. III, S. 863.

H. Amino-oxy-carbonsäuren.

1. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n}O_3$.

1. Aminoderivate der Äthanolsäure $C_2H_4O_3$ = $HO\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Aminoäthanolsäure, Oxy-amino-essigsäure, Aminoglykolsäure $C_2H_5O_3N$ = $H_2N\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ s. Bd. III, S. 598.

Oxy-dimethylamino-essigsäure-dimethylamid $C_6H_{14}O_2N_2$ = $(CH_3)_2N\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot N(CH_3)_2$ s. S. 80.

2. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_3H_6O_3$.

1. ***Aminoderivat der Propanol-(2)-säure*** $C_3H_6O_3$ = $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

3-Amino-propanol-(2)-säuren, α-Oxy-β-amino-äthan-α-carbonsäuren, α-Oxy-β-amino-propionsäuren, β-Amino-milchsäuren, Isoserine $C_3H_7O_3N$ = $H_2N\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

a) ***Linksdrehende α-Oxy-β-amino-propionsäure, l-Isoserin*** $C_3H_7O_3N$ = $H_2N\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. Zur Konfiguration vgl. E. FISCHER, JACOBS, *B.* **40**, 1058; E. F., RASKE, *B.* **41**, 894. — *B.* Löst man 80 g N-Benzoyl-dl-isoserin $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ (Syst. No. 920) und 151 g käufliches Brucin in 1600 ccm heißem absol. Alkohol, so krystallisiert beim Erkalten das Brucinsalz des N-Benzoyl-l-isoserins aus; das Brucinsalz des N-Benzoyl-d-isoserins kann durch Verdampfen der alkoh. Mutterlauge gewonnen werden. Aus den Brucinsalzen scheidet man das Brucin durch Natronlauge ab; die gereinigten aktiven N-Benzoyl-isoserine hydrolysiert man durch Kochen mit 30%iger Bromwasserstoffsäure (E. F., J.). — Farblose Krystalle (aus 2 Tln. Wasser). Schmilzt bei 199—201° (korr.) unter Gasentwicklung; löslich in 4—5 Tln. Wasser von 0°; $[\alpha]_D^{20}$: —32,58° (1,623 g in 16,234 g wäßr. Lösung) (E. F., J.). — Gibt mit salpetriger Säure die aktive Glycerinsäure, deren Calciumsalz in wäßr. Lösung Linksdrehung zeigt (E. F., J.). Schmeckt fade (E. F., J.).

b) ***Rechtsdrehende α-Oxy-β-amino-propionsäure, d-Isoserin*** $C_3H_7O_3N$ = $H_2N\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. Zur Konfiguration vgl. E. FISCHER, JACOBS, *B.* **40**, 1058; E. F., RASKE, *B.* **41**, 894. — *B.* siehe bei l-Isoserin. — Eigenschaften wie bei l-Isoserin. $[\alpha]_D^{20}$: +32,44° (1,5236 g in 15,249 g wäßr. Lösung) (E. F., J.).

c) ***Inaktive α-Oxy-β-amino-propionsäure, dl-Isoserin*** $C_3H_7O_3N$ = $H_2N\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Man läßt eine frische Lösung von salzsaurem Aminoacetaldehyd, wäßr. Ammoniak und wäßr. Blausäure 8 Tage stehen und erwärmt dann mit Salzsäure (NEUBERG,

Mayer, *Bio. Z.* **3**, 117; *C.* **1907** I, 1029). — Aus α.β-Dibrom-propionsäure, 25%igem Ammoniak und Ammoniumcarbonat im geschlossenen Rohr bei 120°, neben α.β-Diamino-propionsäure (Neuberg, Ascher, *Bio. Z.* **6**, 559; *C.* **1908** I, 235; Winterstein, Küng, *H.* **59**, 147). Man erwärmt α.β-Dibrom-propionsäure mit 1 Äquivalent Silbercarbonat und erhitzt die entstandene α-Brom-β-oxy-propionsäure mit konz. wäßr. Ammoniak und Ammoniumcarbonat unter Druck auf 100° (N., M., *Bio. Z.* **3**, 119; *C.* **1907** I, 1029). Aus β-Chlor-milchsäure und 23%igem Ammoniak bei 130° unter Druck (E. Fischer, Leuchs, *C.* **1902** I, 762; *B.* **35**, 3794; vgl. Erlenmeyer, *B.* **13**, 1077). Man versetzt das Gemisch von α-Chlor-hydracrylsäure $HO\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CO_2H$ und β-Chlor-milchsäure $CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$, das aus Acrylsäure und HClO entsteht (vgl. Melikow, *B.* **13**, 2154), und erhitzt mit Ammoniak in geschlossenem Rohr auf 120° (Melikow, *B.* **12**, 2227; **13**, 1265; Ж. **13**, 160). Durch Reduktion des durch Anlagerung von Stickstoffperoxyd an Acrylsäuremethylester erhaltenen Produkts mit Zinn und Salzsäure (Jegorow, Ж. **35**, 366; *C.* **1903** II, 342). Durch Reduktion von β-Nitro-milchsäure (Hill, Black, *Am.* **32**, 240). Aus salzsaurer (Neuberg, Silbermann, *B.* **37**, 343) oder bromwasserstoffsaurer (Ellinger, *B.* **37**, 336) α.β-Diamino-propionsäure durch $AgNO_2$. Man erwärmt α-Oxy-β-amino-propionaldehyd-dimethylacetal mit Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbade und oxydiert den erhaltenen Aldehyd in wäßr. Lösung mit Brom (Wohl, Schweitzer, *B.* **40**, 99). Aus Glycidsäure $CH_2\cdot CH\cdot CO_2H$ (mit O-Brücke zwischen CH_2 und CH) (Syst. No. 2572) durch Erhitzen mit konz. wäßr. Ammoniak auf 120° (Melikow, *B.* **13**, 958, 1266; Ж. **13**, 162) oder durch Erhitzen mit alkoh. Ammoniak (Erlenmeyer, *B.* **13**, 1077).

Monokline (Haushofer, *J.* **1880**, 779) Prismen. Bräunt sich bei 238°; F: 248° (korr.) (Zers.) (E. F., L., *B.* **35**, 3795), 234—235° (Zers.) (Jegorow, Ж. **35**, 368; *C.* **1903** II, 343). 1 Tl. löst sich in 65,35 Tln. Wasser von 20°; leicht löslich in heißem Wasser (Mel., *B.* **13**, 1266; Ж. **13**, 162). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 344,5 Cal. (E. Fischer, Wrede, *C.* **1904** I, 1548). — dl-Isoserin läßt sich in Form seiner N-Benzoyl-Verbindung mit Brucin in die aktiven Komponenten spalten (E. Fischer, Jacobs, *B.* **40**, 1060). Bei der Einw. des elektrischen Gleichstromes entstehen Aminoacetaldehyd und NH_3 (Neuberg, *Bio. Z.* **17**, 277). Aminoacetaldehyd entsteht auch durch Oxydation des Isoserins mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Ferrosulfat (N., *Bio. Z.* **20**, 531). Durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor bei 120—125° entsteht β-Amino-propionsäure (E. F., L., *C.* **1902** I, 763; *B.* **35**, 3796). dl-Isoserin gibt mit salpetriger Säure bei 40—50° dl-Glycerinsäure (E. F., Jacobs, *B.* **40**, 1069). — Schmeckt, im Gegensatz zu Serin, nicht süß (E. F., L., *B.* **35**, 3795; vgl. E. F., *B.* **35**, 2662 Anm.).

$CuC_3H_5O_3N + 3H_2O$. Dunkelblaue Nadeln; sehr leicht löslich in heißem Wasser (Mel., Ж. **13**, 161; E. F., L., *C.* **1902** I, 763; *B.* **35**, 3795). Das Krystallwasser entweicht zum größten Teil bei 110°, der Rest bei 170° (E. F., L.). — $C_3H_7O_3N + HCl$. Nadeln (Mel., Ж. **13**, 161).

Äthylester $C_5H_{11}O_3N = H_2N\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dl-Isoserin in Alkohol durch HCl (E. Fischer, Leuchs, *B.* **35**, 3795). — Nadeln. F: 75°; kann bei 8 mm Druck nicht unzersetzt destilliert werden; schwer löslich in Äther; die wäßr. Lösung reagiert basisch (E. F., L.). — Reduktion mit Natriumamalgam: Neuberg, Kansky, *Bio. Z.* **20**, 460.

Inakt. α-Oxy-β-dimethylamino-propionsäure-chlormethylat $C_6H_{14}O_3NCl = (CH_3)_3NCl\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Das Platinsalz wird erhalten, wenn man das Chloroplatinat des Trimethyl-[β.γ-dioxy-propyl]-ammoniumchlorids (S. 302) mit Salpetersäure (D: 1.4) eindampft (E. Schmidt, Hartmann, *A.* **337**, 106). — $C_6H_{14}O_3N\cdot Cl + AuCl_3$. Citronengelbe Krystalle. F: 172°. — $2C_6H_{14}O_3N\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbrote Tetraeder. F: 233°.

Inakt. [α-Brom-isocapronyl]-isoserin $C_9H_{16}O_4NBr = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. Gemisch von zwei Diastereoisomeren. — *B.* Aus dl-Isoserin und dl-α-Brom-isocapronylchlorid in n-Natronlauge unter Kühlung (E. Fischer, Koelker, *A.* **340**, 172). — Sechsseitige Tafeln (aus Wasser). F: 136—139° (korr.). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Aceton, Essigester, viel schwerer in kaltem Wasser, heißem Benzol und heißem Chloroform.

Inakt. Leucyl-isoserine $C_9H_{18}O_4N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Ein Gemisch der beiden diastereoisomeren inakt. Leucyl-isoserine entsteht, wenn man inakt. α-Brom-isocapronyl-isoserin (s. o.) in 25%igem wäßr. Ammoniak löst und entweder 3—4 Tage bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt oder 1 Stunde auf 100° erhitzt; man trennt durch fraktionierte Krystallisation aus Wasser, in welchem die A-Verbindung schwerer löslich ist als die B-Verbindung (E. Fischer, Koelker, *A.* **340**, 174).

Inakt. Leucyl-isoserin A $C_9H_{18}O_4N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. Tafeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Wird bei 100° wasserfrei. Zersetzt sich bei 228° unter Aufschäumen. Die wäßr. Lösung löst Kupferoxyd mit blauer Farbe. Wird durch Pankreasferment hydrolysiert (E. F., Abderhalden, *C.* **1905** I, 924; *H.* **46**, 63).

Inakt. Leucyl-isoserin B $C_9H_{18}O_4N_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. Nadeln (aus heißem Wasser). F: gegen 234° (korr.). In Wasser leichter löslich als die A-Verbindung (E. F., K.).

Inakt. Isoseryl-isoserin $C_6H_{12}O_5N_2$ = $H_2N\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. Vielleicht Gemisch von zwei inakt. Diastereoisomeren. — *B.* Aus dem Methylester (s. u.) bei 3—4-stdg. Stehen mit der 10-fachen Menge n-Natronlauge (E. FISCHER, SUZUKI, *B.* **38**, 4193). — Farbloses körniges Pulver (aus Wasser). Sintert bei 220° und zersetzt sich bei höherer Temp. unter Schwärzung. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol und Äther; fast unlöslich in Benzol.

Methylester $C_7H_{14}O_5N_2$ = $H_2N\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Man leitet in eine methylalkoholische Lösung von dl-Isoserin Chlorwasserstoff ein, zerlegt das salzsaure Salz des Isoserinmethylesters mit Natriummethylatlösung und läßt den so erhaltenen rohen Isoserinmethylester mehrere Tage stehen (E. FISCHER, SUZUKI, *B.* **38**, 4192). — Krystalle (aus Wasser + Alkohol + Aceton). Verändert sich bei 100°, ist aber erst gegen 180° völlig geschmolzen. Leicht löslich in Wasser, schwer in heißem Alkohol und Methylalkohol, fast unlöslich in Äther, Essigester und Benzol. Die wäßr. Lösung reagiert alkalisch. — Gibt beim Kochen mit 10%iger Salzsäure dl-Isoserin. Gibt Biuretfärbung.

Inakt. 3-Amino-propanthiol-(2)-säure, inakt. α-Mercapto-β-amino-propionsäure, inakt. [β-Amino-α-carboxy-äthyl]-mercaptan, inakt. Isocystein $C_3H_7O_2NS$ = $H_2N\cdot CH_2\cdot CH(SH)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen des Rhodandihydrouracils $\begin{matrix} HN\cdot CH_2\cdot CH\cdot S\cdot CN \\ OC\cdot NH\cdot CO \end{matrix}$ (Syst. No. 3636) mit rauchender Salzsäure in geschlossenem Rohr auf 170° (GABRIEL, *B.* **38**, 637). — Liefert bei der Oxydation mit Jod Isocystin (s. u.), mit Bromwasser Isocysteinsäure $H_2N\cdot CH_2\cdot CH(SO_3H)\cdot CO_2H$ (S. 533). Die Lösung von salzsaurem Isocystein gibt mit wenig Kupfersulfat eine braunschwarze Fällung, die sich bei weiterem Zusatz des Kupfersalzes mit purpurvioletter, beim Stehen unveränderlicher Färbung löst. — $C_3H_7O_2NS + HCl$. Schuppen (aus heißem Alkohol). F: 141°. Sehr leicht löslich in Wasser.

Inakt. Bis-[β-amino-α-carboxy-äthyl]-disulfid, inakt. Isocystin $C_6H_{12}O_4N_2S_2$ = $H_2N\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot S\cdot S\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem Isocystein (s. o.) in Wasser durch Oxydation mit Jod (G., *B.* **38**, 640). — Krystallinisch. F: 180—185° (Zers.). — Gibt mit kalter alkal. Bleilösung sofort eine Schwärzung. Die salzsaure Lösung färbt sich beim Erwärmen mit Kupfersulfat oder mit Kupfersulfat und Natriumacetat schwarz. — $C_6H_{12}O_4N_2S_2 + HI$. Spitzwinklige Krystalle (aus siedendem Wasser). F: 189° (Aufschäumen).

2. *Aminoderivat der Propanol-(3)-säure* $C_3H_6O_3$ = $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

2-Amino-propanol-(3)-säuren, β-Oxy-α-amino-äthan-α-carbonsäuren, β-Oxy-α-amino-propionsäuren, α-Amino-hydracrylsäuren, Serine $C_3H_7O_3N$ = $HO\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$.

a) ***In wäßriger Lösung rechtsdrehende β-Oxy-α-amino-propionsäure, d-Serin*** $C_3H_7O_3N$ = $HO\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. Zur Konfiguration vgl. E. FISCHER, RASKE, *B.* **41**, 894. — *B.* Löst man 45 g N-[p-Nitro-benzoyl]-dl-serin $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CO_2H$ (Syst. No. 938) und 57,5 g Chinin in 2 Litern Alkohol, so krystallisiert beim Erkalten das Chininsalz des p-Nitro-benzoyl-d-serins aus; das Chininsalz des p-Nitro-benzoyl-l-serins kann durch Verdampfen der alkoh. Mutterlauge gewonnen werden. Aus den Chininsalzen scheidet man mit Natronlauge das Chinin ab, worauf man die gereinigten p-Nitro-benzoyl-serine durch Kochen mit 8%iger Salzsäure oder besser mit 16%iger Bromwasserstoffsäure hydrolysiert (E. FISCHER, JACOBS, *B.* **39**, 2944). Bei der Vergärung von dl-Serin mit Hefe unter Zusatz von Zucker bleibt d-Serin zurück (EHRLICH, WENDEL, *C.* **1908** I, 1632). — Prismen oder sechsseitige Tafeln (aus Wasser); wird gegen 211° (korr.) braun und zersetzt sich gegen 228° (korr.) unter Gasentwicklung; löslich in 3—4 Tln. Wasser von 20—25°; $[\alpha]_D^{20}$: +6,87° (1,4035 g in 14,0376 g wäßr. Lösung); $[\alpha]_D^{25}$: —14,32° (in n-Salzsäure; 0,5003 g in 5,5946 g Lösung (E. F., J., *B.* **39**, 2946). — Gibt mit salpetriger Säure die aktive Glycerinsäure, deren Calciumsalz in wäßr. Lösung Rechtsdrehung zeigt (E. F., J., *B.* **40**, 1069). — Schmeckt ausgesprochen süß (E. F., J., *B.* **39**, 2948). — Kupfersalz. Tiefblaue Prismen (E. F., J., *B.* **39**, 2947). — Hydrobromid. Nadeln (E. F., J., *B.* **39**, 2946).

b) ***In wäßriger Lösung linksdrehende β-Oxy-α-amino-propionsäure, l-Serin*** $C_3H_7O_3N$ = $HO\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. Zur Konfiguration vgl. E. FISCHER, RASKE, *B.* **40**, 3718; **41**, 894. — *B.* Gewinnung aus [p-Nitro-benzoyl]-dl-serin s. bei d-Serin. l-Serin

entsteht bei 4-stdg. Erhitzen von 1 g [l-Serin]-anhydrid $\begin{matrix} HO\cdot CH_2\cdot CH\cdot NH\cdot CO \\ CO\cdot NH\cdot CH\cdot CH_2\cdot OH \end{matrix}$ (Syst. No. 3637) mit 10 ccm 48%iger Bromwasserstoffsäure auf 100° (E. F., *B.* **40**, 1504). l-Serin ist höchstwahrscheinlich das primäre Spaltungsprodukt vieler Proteine; bisher isolierte man jedoch bei der Hydrolyse der Eiweißstoffe infolge der eingetretenen Racemisierung meistens nur dl-Serin (s. bei dl-Serin, S. 511) (vgl. E. F., J., *B.* **39**, 2950; **40**, 1501). E. FISCHER (*B.* **40**, 1502) erhielt l-Serin neben dl-Serin bei der Hydrolyse der Seide oder des Seidenfibroins mit Salzsäure. — Gleicht dem *d*-Serin; schmeckt aber schwächer süß und hat einen faden Nachgeschmack (E. F., J.). $[\alpha]_D^{20}$: $-6,83^0$ (1,5002 g in 15,0063 g wäßr. Lösung); $[\alpha]_D^{25}$: $+14,45^0$ (in n-Salzsäure; 0,5022 g in 5,6241 g Lösung) (E. F., J.). — Der Methylester des l-Serins gibt in Acetylchlorid mit PCl_5 den Methylester der linksdrehenden β-Chlor-α-amino-propionsäure (S. 385) (E. F., RASKE, *B.* **40**, 3719).

[l-Serin]-methylester $C_4H_9O_3N = HO\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus l-Serin mit Methylalkohol und HCl (E. FISCHER, JACOBS, *B.* **39**, 2949). — Farbloser, stark alkal. reagierender Sirup vom Geruch der Aminosäureester. Geht beim Stehen in [l-Serin]-anhydrid über. — $C_4H_9O_3N + HCl$. Weiße, 4- oder 8-seitige, hygroskopische Blättchen. Sintert gegen 163°, schmilzt zu einer braunen Flüssigkeit, die sich gegen 167° (korr.) zersetzt.

[l-Seryl]-l-serin $C_6H_{12}O_5N_2 = HO\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von [l-Serin]-anhydrid (Syst. No. 3637) mit 20%iger Bromwasserstoffsäure auf 100° (E. FISCHER, *B.* **40**, 1503). — Blättchen (aus Wasser + Alkohol). Färbt sich über 200° gelb und schmilzt gegen 234° (korr.) unter Zers. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in ungefähr 20 Tln. heißem Wasser, sehr wenig löslich in organischen Lösungsmitteln. Sehr leicht löslich in verd. Säuren oder Alkalien. Ist in wäßr. und in alkoh. Lösung rechtsdrehend. — Kupfersalz. Blaue körnige Masse.

Linksdrehende 2-Amino-propanthiol-(3)-säure, linksdrehende **β-Mercapto-α-amino-propionsäure, linksdrehendes [β-Amino-β-carboxy-äthyl]-mercaptan, l-Cystein** $C_3H_7O_2NS = HS\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl.: NEUBERG, *B.* **35**, 3161; FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **3**, 343; ERLENMEYER jun., *A.* **337**, 242; GABRIEL, *B.* **38**, 631 Anm. 2.

B. Bei der Reduktion von l-Cystin (S. 507) mit Zinn in salzsaurer Lösung (BAUMANN, *H.* **8**, 300), mit Schwefelwasserstoff oder mit schwefliger Säure (MAUTHNER, *Z. B.* **42**, 184; *C.* **1901** II, 1204) oder bei der Zerlegung des Cystinkupfers (S. 509) mit H_2S (MAUTHNER). — l-Cystein wurde in geringen Mengen bei der Hydrolyse des Edestins (Syst. No. 4812), Ovalbumins (Syst. No. 4825), Serumalbumins (Syst. No. 4826) (EMBDEN, *H.* **32**, 94) und des Keratins (Syst. No. 4837) (MÖRNER, *H.* **28**, 610) erhalten, ist jedoch kein primäres Spaltungsprodukt der Proteine, sondern entsteht aus dem zuerst gebildeten l-Cystin (MÖRNER, *H.* **28**, 613; **34**, 287; PATTEN, *H.* **39**, 350).

Darst. Man trägt Zinn in die salzsaure Lösung von l-Cystin ein, verdünnt die Lösung, befreit sie mit H_2S vom Zinn, verdunstet zur Trockne, löst den Rückstand in Alkohol und fällt vorsichtig mit Ammoniak (BAUMANN, *H.* **8**, 300).

Krystallpulver. Ziemlich leicht löslich in Wasser, Ammoniak und Essigsäure (BAUMANN, *H.* **8**, 301). Viel schwächer linksdrehend als l-Cystin (BAU., *H.* **8**, 303). — Die wäßr. Lösung oxydiert sich schon an der Luft zu l-Cystin (BAU., *H.* **8**, 301). Über die reduzierenden Eigenschaften des Cysteins vgl. HEFFTER, *C.* **1907** II, 822. Einfluß verschiedener Stoffe auf die spontane Oxydation zu Cystin: MATHEWS, WALKER, *C.* **1909** I, 1856, 1857; II, 1544. Auch bei der Oxydation des Hydrochlorids in wäßr. Lösung mit Jod in CS_2 entsteht l-Cystin (GABRIEL, *B.* **38**, 639). Bei der Oxydation mit Brom und Wasser entsteht rechtsdrehende Cysteinsäure $HO_3S\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ (S. 533) (FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **3**, 38). Salpetersäure oxydiert zu Isäthionsäure $HO_3S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ (S. 13) (NEUBERG, *B.* **35**, 3163). Durch Erhitzen des Hydrochlorids in wäßr. Lösung auf 140—145° entstehen NH_3, H_2S, Thiomilchsäure $CH_3\cdot CH(SH)\cdot CO_2H$ und dl-Alanin (MÖRNER, *H.* **42**, 354; FRIEDMANN, BAER, *B. Ph. P.* **8**, 326; vgl. auch GABRIEL, *B.* **38**, 631 Anm. 2). Cystein gibt beim Kochen mit alkal. Bleilösung unter Zusatz von Zinkspänen nur die Hälfte des Schwefels unter Bildung von Bleisulfid ab (SCHULZ, *H.* **25**, 16; vgl. SUTER, *H.* **20**, 568; MÖRNER, *H.* **34**, 210, 212). Die wäßr. Lösung von Cystein wird durch Eisenchlorid indigoblau gefärbt; diese Färbung verschwindet aber rasch, indem das Cystein in Cystin übergeht (BAUMANN, *H.* **8**, 301). — Verhalten im Organismus des Cystinurikers: WOLF, SHAFFER, *C.* **1908** II, 1056. Verhalten im Organismus des Hundes: GOLDMANN, *H.* **9**, 269; BLUM, *B. Ph. P.* **5**, 7.

$C_3H_7O_2NS + HCl$ (FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **3**, 17). Krystalle. Sintert von ca. 170° an und schmilzt bei 175—178° unter Schäumen und Braunfärbung (GABRIEL, *B.* **38**, 638). Löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol (BAU., *H.* **8**, 301). — $2C_3H_7O_2NS + 3HgCl_2$. *B.* Aus salzsaurem Cystein und $HgCl_2$ (BRENZINGER, *H.* **16**, 557); man wäscht mit Aceton dann

mit absol. Äther aus (NEUBERG, MAYER, *H.* **44**, 488). Krystallinischer Niederschlag. Wird durch Wasser oder Alkohol zersetzt (NEU., MAY.).

Linksdrehende β-Äthylthio-α-amino-propionsäure, S-Äthyl-l-cystein $C_5H_{11}O_2NS$ $= C_2H_5\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Quecksilberchloridsalze des l-Cysteins mit Äthyljodid und Alkohol (BRENZINGER, *H.* **16**, 563). — Blättchen (aus Alkohol). F: 226° bis 228° (B.), 228—230° (korr.) (NEUBERG, MAYER, *H.* **44**, 489). Leicht löslich in Wasser (B.). $[\alpha]_D$: $-28°$ 18′ (in 5%iger wäßr. Lösung), $-25,9°$ (in Wasser; c = 4,5) (N., M.). Verbindet sich mit HCl (B.). — Beim Kochen mit Natronlauge entweichen NH_3 und $C_2H_5\cdot SH$ (B.).

Linksdrehendes Bis-[β-amino-β-carboxy-äthyl]-disulfid, l-Cystin $C_6H_{12}O_4N_2S_2$ $= HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl.: FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **2**, 433; **3**, 1; ERLENMEYER jun., *A.* **337**, 241; GABRIEL, *B.* **38**, 631 Anm. 2. Zur Konfiguration vgl. E. FISCHER, RASKE, *B.* **41**, 894. — Das Cystin aus Cystinsteinen ist mit dem aus Harn und Proteinen gewonnenen identisch (GABRIEL, *B.* **38**, 641; ROTHERA, *C.* **1905** I, 891; E. FI., SUZUKI, *H.* **45**, 409; ABDERHALDEN, *H.* **51**, 391; GASKELL, *C.* **1908** I, 681).

V. In größeren Mengen findet sich Cystin im Harn (gelöst oder im Harnsediment) und in Blasensteinen bei „Cystinurie" (WOLLASTON, *A. ch.* [1] **76**, 22; LASSAIGNE, *A. ch.* [2] **23**, 328; TÖL, *A.* **96**, 247; LÖBISCH, *A.* **182**, 231; NIEMANN, *J.* **1877**, 1003; MESTER, *H.* **14**, 109; s. auch ABDERHALDEN, Lehrbuch der physiologischen Chemie [Berlin, Wien 1909], S. 360, 430). In geringen Mengen scheint Cystin auch in normalem Harn von Menschen und Hunden vorzukommen, reichlicher bei Phosphorvergiftung (GOLDMANN, BAUMANN, *H.* **12**, 254, 260; vgl. dagegen STADTHAGEN, *H.* **9**, 129). In einem Falle von familiärer Cystindiathese fanden sich die inneren Organe eines Verstorbenen, besonders die Milz, von Cystinkrystallen ganz durchsetzt (ABDERHALDEN, *H.* **38**, 557). Cystin findet sich in Nierensteinen (SPIEGEL, *C.* **1900** I, 617; **1901** II, 434). In der Rindsniere (CLOETTA, *A.* **99**, 299). Wurde in der Leber eines am Typhus verstorbenen Menschen gefunden (SCHERER, *J.* **1857**, 561). In Pferdeleber (DRECHSEL, *C.* **1891** II, 712) und Delphinleber (D., *C.* **1896** I, 864). Über Vorkommen von Cystin in infizierten Brunnenwässern (?) s.: CAUSSE, *C. r.* **130**, 579; **131**, 1220; *Bl.* [3] **23**, 481; MOLINIÉ, *C. r.* **131**, 721.

B. Durch Luft-Oxydation des l-Cysteins in wäßriger, rascher in alkal. Lösung (BAUMANN, *H.* **8**, 301; vgl. MATHEWS, WALKER, *C.* **1909** I, 1857; II, 1544), oder durch Oxydation des salzsauren l-Cysteins in wäßr. Lösung mit Jod in CS_2 (GABRIEL, *B.* **38**, 639). Man erhitzt das salzsaure Salz der linksdrehenden β-Chlor-α-amino-propionsäure mit einer wäßr. Lösung von Bariumhydrosulfid im geschlossenen Rohr auf 100° und oxydiert das Produkt in NH_3 durch Luft (E. FISCHER, RASKE, *B.* **41**, 896). — l-Cystin entsteht — meist in geringen Mengen — bei der Hydrolyse aller Proteine, welche bleischwärzenden Schwefel enthalten, durch Säuren (MÖRNER, *H.* **34**, 298); es ist als primäres Spaltungsprodukt der Eiweißstoffe zu betrachten (MÖRNER, *H.* **34**, 287; PATTEN, *H.* **39**, 350). So erhielt man l-Cystin bei der Hydrolyse des Eiweißes der Lupinensamen mit Schwefelsäure (WINTERSTEIN, PANTANELLI, *H.* **45**, 67), des Ovalbumins (Syst. No. 4825) mit Salzsäure (MÖRNER, *H.* **34**, 271, 280; ABDERHALDEN, PREGL, *H.* **46**, 24) oder mit Pepsin bei sehr protrahierter Verdauung (LANGSTEIN, *B. Ph. P.* **2**, 229), des Serumalbumins (Syst. No. 4826) (MÖ., *H.* **34**, 239, 251; ABD., *H.* **37**, 497), des Serumglobulins (Syst. No. 4828) (MÖ., *H.* **34**, 265; ABD., *H.* **44**, 22), des Fibrinogens (Syst. No. 4828) (MÖ., *H.* **34**, 269) und des Hämoglobins (Syst. No. 4840) (ABD., *H.* **37**, 491) mit Salzsäure. Bei der tryptischen Verdauung des Fibrins (Syst. No. 4828) (KÜLZ, *Z. B.* **27**, 293). In größerer Menge bei der Hydrolyse des Keratins (Syst. No. 4837) (MÖRNER, *H.* **28**, 595; **34**, 219, 225; ABD., VOITINOVICI, *H.* **52**, 350) und der Schalenhaut von Hühnereiern (MÖ., *H.* **34**, 232) mit Salzsäure. Gehalt an Cystin in Menschenhaaren: 12,98% bis 14,53%, in Menschennägeln: 5,15%, in Roßhaaren: 7,98%, im Pferdehuf: 3,2%, in Rinderhaaren: 7,27%, in Rinderklauen: 5,37%, in Schweineborsten: 7,22%, in Schweineklauen: 2,17% (BUCHTALA, *H.* **52**, 474). Das aus Hornspänen durch längeres Kochen mit Salzsäure gewonnene Cystin ist ein Gemenge von gewöhnlichem l-Cystin mit inakt. Cystin (MÖRNER, *H.* **28**, 605; **34**, 207). Zur Bildung des Cystins bei der Hydrolyse von Proteinen vgl. auch ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon [Berlin 1911], Bd. IV, S. 649.

Darst. Darst. aus Roßhaaren: Man kocht 500 g käufliches Roßhaar 6 Stdn. mit $1^1/_2$ Liter 30%iger Salzsäure, verdünnt mit 4 l Wasser, neutralisiert unter mäßiger Abkühlung mit konz. 33%iger Kalilauge, bis die Reaktion nur schwach sauer ist, klärt die Flüssigkeit durch Erwärmen (unter Umrühren) mit 40 g Tierkohle und Filtrieren, neutralisiert das Filtrat genau mit Kalilauge und läßt es bei niedriger Temp. 5—6 Tage stehen; man saugt das ausgeschiedene Cystin ab, wäscht mit kaltem Wasser, löst in möglichst wenig 10%igem warmen Ammoniak, behandelt wieder mit Tierkohle in der Wärme, fällt aus dem Filtrat durch Zusatz von Essigsäure und reinigt durch nochmaliges Lösen und Fällen (E. FISCHER, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, 9. Aufl. [Braunschweig 1920], S. 93). — Darst. aus Menschenhaaren: MÖRNER, *H.* **34**, 225; FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **3**, 16; ROTHERA, *C.* **1905** I, 892. — Darst. aus Hornspänen: MÖRNER, *H.* **28**, 599; **34**, 218; EMBDEN, *H.* **32**, 96; FRIEDMANN, *B. Ph. P.*

3, 15; MATHEWS, WALKER, *C.* **1909** I, 1856. — Darst. aus Cystinharnsteinen: Man löst den gepulverten Cystinharnstein in 10%igem Ammoniak und fällt mit Eisessig (ABDERHALDEN, *H.* **51**, 392). — Zur Abscheidung und Isolierung des Cystins aus den Eiweißspaltungsprodukten s. Analytisches, S. 509.

Sechsseitige Täfelchen (aus salzsäurehaltigem Wasser), rechteckige Prismen oder flächenreichere Krystalle (aus Ammoniak durch Essigsäure gefällt) (E. FISCHER, RASKE, *B.* **41**, 897). Hexagonal (BRUN, *Z. Kr.* **34**, 630). Zersetzt sich im zugeschmolzenen Röhrchen von 258—261° an, ohne zu schmelzen (NEUBERG, MAYER, *H.* **44**, 486). — Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas mehr in heißem (MÖRNER, *H.* **28**, 602). Löslich in 8840 Tln. Wasser von 19° (NEU., MAY., *H.* **44**, 506). Unlöslich in Alkohol (WOLLASTON, *A. ch.* [1] **76**, 25). Löslich in starken Mineralsäuren (WO.; LASSAIGNE, *A. ch.* [2] **23**, 331). Leicht löslich in Alkalien, daraus durch organische Säuren, aber nicht durch Mineralsäuren fällbar (WO.; LA.). — Stark linksdrehend (KÜLZ, *B.* **15**, 1401; **17** Ref., 262). $[\alpha]_D$: —224,3° (in verd. Salzsäure; 0,9218 g gelöst zu 50 ccm) (MÖRNER, *H.* **28**, 604), —223,8 [in Salzsäure (D: 1,124); 0,2503 g in 25 ccm Salzsäure] (NEU., MAY., *H.* **44**, 486); $[\alpha]_D^{20}$: —205,9° (in 11,2%iger Salzsäure; c = 0,8404 bis 2,108) (MAUTHNER, *H.* **7**, 225), —209,6° (in n-Salzsäure; 0.0734 g in 3,8970 g Lösung) (E. FI., RA., *B.* **41**, 897).

Cystin läßt sich durch Erhitzen in Bis-[β-amino-äthyl]-disulfid $H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ überführen (NEUBERG, ASCHER, *C.* **1907** II, 1156). — Einw. des elektrischen Gleichstromes auf Cystin: NEUBERG, *Bio. Z.* **17**, 277. — Cystin oxydiert sich spontan in alkal. Lösung zu nicht näher bekannten Produkten (MATHEWS, WALKER, *C.* **1909** II, 1544); Einfluß verschiedener Stoffe auf diesen Vorgang: MA., WA. Cystin liefert beim Kochen mit 30%igem Wasserstoffsuperoxyd einen Aldehyd (wahrscheinlich Acetaldehyd), CO_2, NH_3, H_2SO_4 (BREINL, BAUDISCH, *H.* **52**, 169). Bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in ammoniakalischer Lösung entsteht Ammoniumthiosulfat (SPIEGEL, *C.* **1901** II, 1356; NEU., MAY., *H.* **44**, 497). Bei der Oxydation mit starker Salpetersäure entsteht Schwefelsäure (THAULOW, *A.* **27**, 198). Eine mit Sulfomonopersäure behandelte Cystinlösung zeigt nicht die BAMBERGERsche Hydroxamsäurereaktion, woraus sich ergibt, daß das Cystin-Molekül nicht die Gruppe $-CH_2\cdot NH_2$ enthält (BAMBERGER, *B.* **36**, 713; NEU., MAY., *H.* **44**, 486). Durch Oxydation des l-Cystins mit Brom und Wasser entsteht rechtsdrehende Cysteinsäure $HO_3S\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ (FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **3**, 25). — Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure (BAUMANN, *H.* **8**, 300), mit H_2S (MAUTHNER, *Z. B.* **42**, 184; PATTEN, *H.* **39**, 352) oder mit SO_2 entsteht schon in der Kälte (MAUTHNER, *Z. B.* **42**, 186) l-Cystein. Konz. Jodwasserstoffsäure reduziert erst bei 135° teilweise zu Cystein; oberhalb 140° wird aller Stickstoff als NH_3 abgeschieden (BAUMANN, *H.* **8**, 305). — Durch Behandlung mit $1^1/_2$ Mol.-Gew. Bariumnitrit in n-schwefelsaurer Lösung (unter Kühlung) geht Cystin in das linksdrehende Disulfid einer optisch aktiven α-Oxy-β-sulfhydryl-propionsäure (Bd. III, S. 397, Z. 5 v. u.) über (NEUBERG, ASCHER, *C.* **1906** II, 1119; **1907** II, 1156). Durch Einw. von $NaNO_2$ auf die Lösung von Cystin in konz. Salzsäure entsteht ein braunes, nicht destillierbares Öl ($HO_2C\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CO_2H$?), das durch Reduktion mit Zink oder Zinn in salzsaurer Lösung β-Mercapto-propionsäure liefert (FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **3**, 21). — Beim Erhitzen von Cystin mit Wasser in geschlossenem Rohr auf 140—150° erhält man NH_3, CO_2, H_2S und eine schwefel- und stickstoffhaltige Säure (MAUTHNER, *B.* **17**, 293; **18**, 451). Beim Erhitzen mit Natron bildet sich Schwefelnatrium (DEWAR, GAMGEE, *J.* **1870**, 814). Bei längerem Kochen von Cystin mit Barytwasser entstehen: NH_3 (HOPPE-SEYLER, *H.* **5**, 330), H_2S, CO_2, Oxalsäure und geringe Mengen 5-Methyl-benzol-dicarbonsäure-(1.3) (Uvitinsäure) (Syst. No. 979) (BAUMANN, *B.* **15**, 1734; vgl. NEUBERG, *B.* **35**, 3161; FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **3**, 10; **4**, 503). — Cystin wird von alkal. Bleilösung erst in der Wärme geschwärzt (GABRIEL, *B.* **38**, 641). Gibt beim Kochen mit überschüssiger alkal. Bleilösung ca. $^3/_4$ des Schwefels unter Bildung von Bleisulfid ab (MÖRNER, *H.* **34**, 212, 216; vgl.: BAUMANN, GOLDMANN, *H.* **12**, 257; SUTER, *H.* **20**, 568; SCHULZ, *H.* **25**, 16). Gibt in verd. salzsaurer Lösung beim Erhitzen mit Kupfersulfat und Natriumacetat eine hellblaue Fällung (Cystinkupfer) (GAB., *B.* **38**, 641). — Bindung von CO_2 durch Cystin in Gegenwart von Kalkmilch: H. LIEBERMANN, *H.* **58**, 87. Liefert mit Kaliumcyanat in Gegenwart von Schwefelsäure [l-Cystin]-N.N'-dicarbonsäure-diamid (S. 510) (FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **3**, 18).

Bei der Fäulnis des l-Cystins entstehen H_2S, Methylmercaptan und Diäthylsulfid (WOHLGEMUTH, *H.* **43**, 475). — Cystin, dem tierischen Organismus zugeführt, bewirkt eine vermehrte *Ausscheidung von nichtoxydiertem und oxydiertem Schwefel (Sulfaten, Thiosulfaten) im Harn* (vgl.: GOLDMANN, *H.* **9**, 270; WOHLGEMUTH, *H.* **40**, 98; BLUM, *B. Ph. P.* **5**, 1; ROTHERA, *C.* **1905** I, 891; ABDERHALDEN, SAMUELY, *H.* **46**, 187; WOLF, SHAFFER, *C.* **1908** II, 1056); soweit Cystin resorbiert wird, geht es in Taurin über (vgl. FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **3**, 45; WOHLGEMUTH, *H.* **40**, 99; v. BERGMANN, *B. Ph. P.* **4**, 192).

Analytisches.

Nachweis und Isolierung. Zum mikrochemischen Nachweis des Cystins eignet sich sein Kupfersalz (EMBDEN, *H.* **32**, 98; MAUTHNER, *Z. B.* **42**, 180). Nachweis durch

Schwärzung beim Erwärmen mit alkal. Bleilösung: STADTHAGEN, *H.* **9**, 131; NIEMANN, *A.* **187**, 105. Nachweis durch Fällung mit Quecksilbersalzen: Man macht die zu prüfende Lösung von Cystin durch Zusatz von Natronlauge alkalisch, säuert mit Essigsäure an und fällt mit Mercuriacetat (NEUBERG, MAYER, *H.* **44**, 503). Man fällt in schwefelsaurer Lösung durch saures Mercurisulfatreagens von DENIGÈS (5 g HgO gelöst in einer Mischung von 20 g konz. Schwefelsäure und 100 ccm Wasser) (RIZA, *Bl.* [3] **29**, 249). Nachweis in wäßr. Lösung durch die orangegelbe Färbung, welche bei Zusatz einer Lösung der Quecksilberchloridverbindung des p-diazobenzolsulfonsauren Natriums entsteht: CAUSSE, *C. r.* **130**, 785. Nachweis durch Fällung mit Phosphorwolframsäure in schwefelsaurer Lösung: WINTERSTEIN, *H.* **34**, 155. — Nachweis und Abscheidung durch Benzoylchlorid und Natronlauge als Benzoylderivat: BAUMANN, *H.* **12**, 254; *B.* **21**, 2750; UDRÁNSZKY, BAUMANN, *H.* **13**, 564; durch β-Naphthalinsulfochlorid und Alkali als β-Naphthalinsulfonyl-Derivat: ABDERHALDEN, *H.* **38**, 558.

Quantitative Bestimmung durch Fällung in essigsaurer Lösung mit Mercuriacetat: NEUBERG, MAYER, *H.* **44**, 503. Bestimmung im Harn: GASKELL, *C.* **1908** I, 681; vgl.: TÖL, *A.* **96**, 251; LÖBISCH, *A.* **182**, 234; NIEMANN, *A.* **187**, 101; STADTHAGEN, *H.* **9**, 133; GOLDMANN, BAUMANN, *H.* **12**, 257; DELÉPINE, *J.* **1890**, 2305; MESTER, *H.* **14**, 110; UDRÁNSZKY, BAUMANN, *H.* **15**, 87; BORISSOW, *H.* **19**, 511; ABDERHALDEN, *H.* **38**, 559; BÖDTKER, *H.* **45**, 397.

Trennung von Tyrosin und anderen Aminosäuren durch Lösen in Ammoniak und fraktioniertes Fällen mit Eisessig: FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **3**, 15; ABDERHALDEN, *H.* **37**, 491). Trennung von Tyrosin durch verschiedene Löslichkeit in verd. Salpetersäure; EMBDEN, *H.* **32**, 96; durch Fällung des Cystins mit Phosphorwolframsäure: WINTERSTEIN, *H.* **34**, 156. — Isolierung aus den Eiweißspaltungsprodukten: Man hydrolysiert die Proteine durch Kochen mit rauchender Salzsäure, entfärbt die Flüssigkeit durch Kochen mit Tierkohle, versetzt das Filtrat mit 33 $^0/_0$iger Natronlauge bis zur schwach sauren Reaktion, filtriert nach mehreren Tagen das auskrystallisierte Cystin und Tyrosin ab, löst in heißem 10 $^0/_0$igem Ammoniak und setzt der abgekühlten Lösung Eisessig bis zur schwach alkalischen oder neutralen Reaktion zu; man filtriert das ausgeschiedene Tyrosin ab, fällt das Cystin durch Übersättigen der Lösung mit Eisessig und wiederholt den Trennungsprozeß, bis das erhaltene Cystin mit MILLONS Reagens keine Rotfärbung mehr gibt (ABDERHALDEN, Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. II [Berlin, Wien 1910], S. 487).

Salze. $CuC_6H_{10}O_4N_2S_2$. *B.* Beim Versetzen einer salzsauren Cystinlösung mit Kupferacetat oder beim Versetzen eines Gemisches einer ammoniakalischen Cystin- und Kupferlösung mit Essigsäure (MAUTHNER, *Z. B.* **42**, 176) oder aus alkalischer Cystinlösung mit überschüssigem Kupfersulfat (NEUBERG, MAYER, *H.* **44**, 502). Blaue sechsseitige Täfelchen oder Nadeln (EMBDEN, *H.* **32**, 94). Sehr wenig löslich in Wasser (MAU.). — $Ag_2C_6H_{10}O_4N_2S_2$. Weißes Pulver (NEU., MAY.). — $CdC_6H_{10}O_4N_2S_2$. Weißer Niederschlag. Löslich in Ammoniak, gibt beim Kochen damit langsam CdS (NEU., MAY.). — $HgC_6H_{10}O_4N_2S_2$. Weißer Niederschlag (NEU., MAY.). — $2\,HgC_6H_{10}O_4N_2S_2 + HgCl_2 + 7\,H_2O$. *B.* Man versetzt 1 Mol.-Gew. Cystin in salzsaurer Lösung mit Quecksilberchlorid und hierauf mit Natriumacetat und so viel Normalalkali, wie zur Neutralisation der Salzsäure nötig ist (MAU.; vgl. NEU., MAY.). Nadeln; zersetzlich (MAU.). — $2\,Hg_2C_6H_8O_4N_2S_2 + Hg(NO_3)_2$. *B.* Beim Fällen einer Lösung von l-Cystin in verd. Salpetersäure mit essigsaurem Quecksilberoxyd (MAU.; vgl. NEU., MAY.). Weißes Pulver. — $Hg_2C_6H_8O_4N_2S_2 + HgCl_2$. *B.* Beim Versetzen einer salzsauren l-Cystinlösung mit einem Gemisch von Quecksilberchlorid und Natriumacetat (MAU.; vgl. NEU., MAY.). Weißer Niederschlag. — $PbC_6H_{10}O_4N_2S_2$. Weißer Niederschlag. Löslich in Natronlauge (NEU., MAY.). — $C_6H_{12}O_4N_2S_2 + 2\,HCl$. Prismen. Monoklin sphenoidisch (BECKE, *Z. Kr.* **19**, 336; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 222). Wird von Wasser zersetzt (MAU.). — Phosphorwolframat. Langgezogene 5-seitige Tafeln (WINTERSTEIN, *H.* **34**, 155).

[l-Cystin]-dimethylester $C_8H_{16}O_4N_2S_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus l-Cystin und Methylalkohol durch HCl; man zersetzt das Hydrochlorid mit Natriummethylat (E. FISCHER, SUZUKI, *H.* **45**, 406). — Alkal. reagierender Sirup. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Äther, schwer löslich in Petroläther. Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Gelbrotfärbung und Abgabe von NH_3. Wird durch Erhitzen mit Wasser nicht glatt, leicht aber durch Alkalien zu Cystin verseift. — $C_8H_{16}O_4N_2S_2 + 2\,HCl$. F: 173° (korr.). Leicht löslich in Wasser und heißem Methylalkohol, sehr wenig in Eisessig und heißem Benzol, fast unlöslich in Äther. $[\alpha]_D^{20}$: —38,4° (0,83 g in 13,71 g Methylalkohol). — Phosphorwolframat. Weißer Niederschlag. Unlöslich in Mineralsäuren. — Oxalat. Nadeln oder Prismen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

[l-Cystin]-diäthylester $C_{10}H_{20}O_4N_2S_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Suspension des l-Cystins in Alkohol (FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **3**, 16). — $C_{10}H_{20}O_4N_2S_2 + 3\,HCl$. Nadeln. Zersetzt sich bei 185° unter Gasentwicklung.

Mono-chloracetyl-l-cystin $C_8H_{13}O_5N_2ClS_2$ = $CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 24 g l-Cystin, gelöst in 200 ccm n-Natronlauge, mit 5,6 g Chloracetylchlorid und 50 ccm n-Natronlauge unter Kühlung, neben Bis-chloracetyl-l-cystin (E. FISCHER, GERNGROSS, *B.* **42**, 1492). — Rechteckige Prismen oder langgestreckte rechteckige Plättchen (aus Wasser + Aceton). Zersetzt sich bei raschem Erhitzen gegen 185° bis 190°. Sehr wenig löslich in absol. Alkohol, Aceton und Essigester, löslich in Methylalkohol. Leicht löslich in Alkalien, Ammoniak, verd. Mineralsäuren und wäßr. Pyridin. $[\alpha]_D^{20}$: —168,4° (in n-Salzsäure; 0,0884 g in 1,9039 g Lösung). — Wird durch heiße verd. Salzsäure rasch hydrolysiert.

Bis-chloracetyl-l-cystin $C_{10}H_{14}O_6N_2Cl_2S_2$ = $CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Zu 2 g l-Cystin in 30 ccm n-Natronlauge fügt man 2,3 g Chloracetylchlorid und 20 ccm n-Natronlauge (E. FISCHER, SUZUKI, *B.* **37**, 4576). — Nadeln mit 1 H_2O (aus heißem Wasser); wasserfreie Blättchen oder Tafeln (aus Essigester + Äther-Petroläther) (E. F., S.; E. F., G., *B.* **42**, 1495). Die wasserhaltige Verbindung sintert gegen 90°; wird beim Trocknen bei 80° unter 15 mm Druck und dann bei 108° wasserfrei (E. F., G.). Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 136° (E. F., G.). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Aceton, fast unlöslich in Ligroin, unlöslich in Äther (E. F., S.; E. F., G.). $[\alpha]_D^{20}$: —120,3° (in Alkohol; 0,1521 g lufttrockene Subst. in 1,4965 g Lösung) (E. F., G.).

Bis-[α-brom-propionyl]-l-cystin $C_{12}H_{18}O_6N_2Br_2S_2$ = $CH_3\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Aus l-Cystin und dl-α-Brom-propionylbromid in n-Natronlauge (E. FISCHER, SUZUKI, *B.* **37**, 4578). — Ätherhaltige Nadeln (aus Essigester + Äther). Schmilzt ätherfrei bei 145—146,5° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, schwerer in Äther, Benzol und Petroläther, schwer in kaltem Wasser.

Mono-[d-α-brom-isocapronyl]-l-cystin $C_{12}H_{21}O_5N_2BrS_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 10 g l-Cystin in 153 ccm n-Natronlauge mit 3 g [d-α-Brom-isocapronsäure]-chlorid und 16,5 ccm n-Natronlauge bei 0° (E. FISCHER, GERNGROSS, *B.* **42**, 1490). — Plättchen (aus Methylalkohol), Nädelchen (aus wäßr. Pyridin). Schmilzt, rasch erhitzt, gegen 194° (Zers.). Wenig löslich oder unlöslich in indifferenten organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Alkalien und Ammoniak, ziemlich schwer in sehr verd. kalter Salzsäure, leicht in heißer verd. und kalter konz. Salzsäure. $[\alpha]_D^{20}$: —130,2° (0,1515 g gelöst in 0,75 ccm n-Natronlauge und 2 ccm Wasser).

Bis-[d-α-brom-isocapronyl]-l-cystin $C_{18}H_{30}O_6N_2Br_2S_2$ = $[(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot S-]_2$. *B.* Man gibt zu einer Lösung von 6 g l-Cystin in 5 ccm n-Natronlauge abwechselnd in 8 Portionen 11,7 g [d-α-Brom-isocapronsäure]-chlorid und 62,5 ccm n-Natronlauge (E. F., G., *B.* **42**, 1486). — Prismen (aus Essigester + Petroläther). F: 121° bis 123° (korr.) (Gasentwicklung). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, Pyridin, schwer in Äther, sehr wenig in heißem Wasser, fast unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: —133,7° (in absol. Alkohol; 0,1512 g in 1,5012 g Lösung). — Gibt mit NH_3 Di-l-leucyl-l-cystin.

Bis-[α-brom-isocapronyl]-l-cystin $C_{18}H_{30}O_6N_2Br_2S_2$ = $[(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot S-]_2$. Möglicherweise Gemisch von Diastereoisomeren (vgl. E. FISCHER, GERNGROSS, *B.* **42**, 1485). — *B.* Aus l-Cystin und dl-α-Brom-isocapronylchlorid in n-Natronlauge (E. FISCHER, SUZUKI, *B.* **37**, 4580). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). Beginnt gegen 120° zu sintern, schmilzt allmählich bis 135° unter Zers. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aceton, sehr wenig in Petroläther.

Dicarbaminyl-l-cystin, [l-Cystin]-N.N'-bis-[carbonsäureamid] $C_8H_{14}O_6N_4S_2$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus l-Cystin und Kaliumcyanat in Gegenwart von Schwefelsäure (FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **3**, 18). — $Ag_2C_8H_{12}O_6N_4S_2 + Ag_2O$. Gelbes Pulver. — $BaC_8H_{12}O_6N_4S_2 + H_2O$. Amorph. Zerfließt an der Luft.

Monoglycyl-l-cystin $C_8H_{15}O_5N_3S_2$ = $H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Mono-chloracetyl-l-cystin und wäßr. 25%igem Ammoniak bei 70° im verschlossenen Gefäß (E. FISCHER, GERNGROSS, *B.* **42**, 1494). — Amorph. Wird aus einer angesäuerten wäßr. Lösung durch Phosphorwolframsäure gefällt.

Diglycyl-l-cystin $C_{10}H_{18}O_6N_4S_2$ = $H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Bis-chloracetyl-l-cystin mit 25%igem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 70° (E. FISCHER, SUZUKI, *B.* **37**, 4577). — Amorph. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Petroläther. Reagiert auf Lackmus sauer. Die wäßr. Lösung löst Kupferoxyd beim Kochen mit blauer Farbe.

Dialanyl-l-cystin $C_{12}H_{22}O_6N_4S_2$ = $CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH(NH_2)\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Bis-[α-brom-propionyl]-l-cystin (s. o.) mit 25%igem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 50° (E. F., S., *B.* **37**, 4579). — Prismen (aus Wasser). Fängt gegen 215° an, sich zu färben und zersetzt sich bei höherer

Temp. Schwer löslich in Wasser, noch viel schwerer in Alkohol, Äther, Benzol und Petroläther. Leicht löslich in Mineralsäuren und in Alkalien. $[\alpha]_D^{20}$: $-192,8^0$ (0,2164 g in 5,0868 g n-Salzsäure). — Gibt bei der Hydrolyse mit Pankreasferment l-Cystin (E. F., ABDERHALDEN, C. **1905** I, 923; *H.* **46**, 71). Abbau im Organismus des Hundes: ABD., SAMUELY, *H.* **46**, 187.

Mono-[l-leucyl]-l-cystin $C_{12}H_{23}O_5N_3S_2$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Mono-[d-α-brom-isocapronyl]-l-cystin mit wäßr. $25\,^0/_0$igem Ammoniak bei 25^0 (E. F., GERNGROSS, *B.* **42**, 1491). — Pulver. Färbt sich von 165^0 an und wird bei höherer Temp. dunkler, ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in absol. Alkohol, fast unlöslich in Aceton, Äther und Essigester.

Di-[l-leucyl]-l-cystin $C_{18}H_{34}O_6N_4S_2$ = $[(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot S-]_2$. *B.* Aus Bis-[d-α-brom-isocapronyl]-l-cystin und wäßr. $25\,^0/_0$igem Ammoniak nach 6-tägiger Einwirkung bei 25^0 (E. FISCHER, GERNGROSS, *B.* **42**, 1487). — Prismen (aus Wasser + Methylalkohol + Aceton oder Äther, oder aus Methylalkohol in Gegenwart von etwas Pikrinsäure). Färbt sich gegen 200^0 gelb, zersetzt sich bei höherer Temp. ohne zu schmelzen. Löslich in 6—7 Tln. heißem Wasser, unlöslich in Aceton, Alkohol und Äther. $[\alpha]_D^{20}$: $-141,4^0$ (in n-Salzsäure; 0,0124 g in 0,5043 g Lösung).

Dileucyl-l-cystin $C_{18}H_{34}O_6N_4S_2$ = $[(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot S-]_2$. Möglicherweise Gemisch von Diastereoisomeren (vgl. E. FISCHER, GERNGROSS, *B.* **42**, 1485). — *B.* Durch 1-stdg. Erhitzen von Bis-[α-brom-isocapronyl]-l-cystin (S. 510) mit $25\,^0/_0$igem Ammoniak auf 70^0 (E. FISCHER, SUZUKI, *B.* **37**, 4580). — Amorphes Pulver. Färbt sich nach vorherigem Sintern gegen 178^0 und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, schwerer in Alkohol, sehr wenig in Aceton, Äther und Benzol. — Gibt bei der Hydrolyse mit Pankreasferment l-Cystin (E. F., ABDERHALDEN, C. **1905** I, 923; *H.* **46**, 72). Abbau im Organismus des Hundes: ABD., SAMUELY, *H.* **46**, 187.

c) ***Inaktive β-Oxy-α-amino-propionsäure, dl-Serin*** $C_3H_7O_3N$ = $HO \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$.

B. Man läßt eine alkoh. Lösung von Glykolaldehyd mit alkoh. Ammoniak und wasserfreier Blausäure 24 Stdn. stehen, fügt wäßr. Salzsäure hinzu und engt die filtrierte Flüssigkeit ein (E. FISCHER, LEUCHS, *C.* **1902** I, 762; *B.* **35**, 3792). Durch mehrstdg. Kochen des N-Benzoyl-serin-äthylesters $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 920) mit verd. Schwefelsäure (ERLENMEYER jun., *B.* **35**, 3770). — dl-Serin entsteht infolge Racemisierung des in den Proteinen enthaltenen l-Serins bei der Hydrolyse vieler Eiweißstoffe durch Säuren (vgl. E. FISCHER, JACOBS, *B.* **39**, 2950; E. F., *B.* **40**, 1501). So erhielt man dl-Serin: bei der Hydrolyse von Edestin (Syst. No. 4812) aus Hanf (ABDERHALDEN, *H.* **37**, 502) oder aus Baumwolle (A., ROSTOSKI, *H.* **44**, 272), von Serumalbumin (Syst. No. 4826) (A., *H.* **37**, 497), Serumglobulin (Syst. No. 4828) (A., *H.* **44**, 43), Blutfibrin (Syst. No. 4828) (A. VOITINOVICI, *H.* **52**, 372); bei der hydrolytischen Spaltung mancher Protamine (Syst. No. 4833), namentlich des Salmins (KOSSEL, DAKIN, *H.* **40**, 566; **41**, 413; TAYLOR, *C.* **1909** II, 1416) und des Clupeins (K., D., *H.* **40**, 567; **41**, 414); bei der Hydrolyse von Gelatine (Syst. No. 4836) (E. FISCHER, A., *H.* **42**, 543), von Seidenfibroin (Syst. No. 4837) (E. FISCHER, SKITA, *H.* **35**, 221; A., RILLIET, *H.* **58**, 340; A., BEHREND, *H.* **59**, 237; A., BRAHM, *H.* **61**, 258; A., SINGTON, *H.* **61**, 260; A., BROSSA, *H.* **62**, 130; A., SPACK, *H.* **62**, 132), von Seidenleim (Sericin) (Syst. No. 4837) (CRAMER, *J. pr.* [1] **96**, 76; E. F., SKITA, *H.* **35**, 226; A., WORMS, *H.* **62**, 143), von Keratin (Syst. No. 4837) (E. F., DÖRPINGHAUS, *H.* **36**, 462; A., WELLS, *H.* **46**, 31; A., LE COUNT, *H.* **46**, 40; A., VOITINOVICI, *H.* **52**, 350), von Oxyhämoglobin (Syst. No. 4840) (A., *H.* **37**, 489; A., BAUMANN, *H.* **51**, 401) und von Casein (Syst. No. 4845) (E. F., *H.* **39**, 156). Weiteres über Bildung des dl-Serins bei der Hydrolyse der Eiweißstoffe s. bei ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon [Berlin 1911], Bd. IV, S. 523.

Darst. Man läßt Äthoxyacetaldehyd $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CHO$ (Bd. I, S. 818) mit methylalkoholischem Ammoniak 2—5 Tage stehen, gibt zu der farblosen Lösung wasserfreie Blausäure, läßt wieder 2—3 Tage stehen, bis die Flüssigkeit rotbraun wird, verseift das entstandene Aminonitril mit kalter konz. Salzsäure (D: 1,19) und führt die gebildete β-Äthoxy-α-amino-propionsäure durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) in Serin über (LEUCHS, GEIGER, *B.* **39**, 2645). — Man kocht N-Benzoyl-serin-äthylester mit der 40-fachen Menge verd. Schwefelsäure (1 : 15), bis sich beim Erkalten keine Benzoesäure mehr abscheidet, filtriert, entfernt den Rest der Benzoesäure durch 6—8-maliges Schütteln mit Äther, setzt zur Flüssigkeit festes Bariumcarbonat, bis keine Schwefelsäurereaktion mehr auftritt und dampft die filtrierte Lösung im Vakuum auf ein kleines Vol. ein, worauf sich beim Erkalten Serin krystallinisch abscheidet (ERLENMEYER jun., STOOP, *A.* **337**, 256). — Man kocht Seide mit Wasser, verdampft die filtrierte Lösung, bis eine $7-8\,^0/_0$ige Seidenleimlösung entsteht, gibt $^1/_4$ Vol. Schwefelsäure hinzu, kocht 24 Stdn. lang, übersättigt mit CaO und neutralisiert

das Filtrat während des Abdampfens von Zeit zu Zeit genau mit Schwefelsäure, worauf aus der hinreichend konz. Lösung zuerst Tyrosin und Gips, beim weiteren Eindampfen Serin und zuletzt etwas Leucin krystallisieren; man löst das Serin in 40 Tln. kaltem Wasser, filtriert vom Tyrosin ab, fällt mit einigen Tropfen Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak den gelösten Kalk und dampft zur Krystallisation ein (CRAMER, *J. pr.* [1] **96**, 93).

Blättchen (aus Wasser) (E. FISCHER, LEUCHS, *B.* **35**, 3792). Monoklin prismatisch (HAUSHOFER, *J.* **1880**, 779; ERLENMEYER jun., STOOP, *A.* **337**, 257; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 221). Bräunt sich bei 225°; F: 246° (korr.) (Gasentwicklung) (E. F., L.). Löslich in 32 Tln. Wasser bei 10° und in 24,2 Tln. bei 20° (CRAMER, *J. pr.* [1] **96**, 94); löslich in 23,13 Tln. Wasser von 20° (E. F., L.). Unlöslich in Alkohol und Äther (CRA.). — dl-Serin läßt sich in Form seines N-p-Nitro-benzoyl-Derivats mit Chinin oder Brucin in die akt. Komponenten spalten (E. FISCHER, JACOBS, *B.* **39**, 2942). — Bei oxydativem Abbau durch Einw. des elektrischen Gleichstromes (NEUBERG, *Bio. Z.* **17**, 277), bei der Oxydation durch Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Ferrosulfat (N., *Bio. Z.* **20**, 534), oder beim Erwärmen der Lösung, welche mit 1 Mol.-Gew. unterchlorigsaurem Natrium in Wasser in der Kälte entsteht (LANGHELD, *B.* **42**, 2372; D. R. P. 226226; *C.* **1910** II, 1104), wird Glykolaldehyd gebildet. Serin gibt mit $FeCl_3$ Rotfärbung (ER., *B.* **35**, 3769). Wird von salpetriger Säure in Glycerinsäure übergeführt (CR., *J. pr.* [1] **96**, 97). Wird durch Jodwasserstoffsäure und roten Phosphor bei 120—125° zu Alanin reduziert (E. F., L.). Wird von kochendem Barytwasser sehr schwer zersetzt unter Entwicklung von NH_3 (BAUMANN, *B.* **15**, 1735). Liefert mit Benzoylchlorid in ausgeprägt alkal. Lösung das N-Monobenzoyl-derivat (Syst. No. 920), in ganz schwach alkal. Lösung auch das O.N-Dibenzoyl-derivat (Syst. No. 920) (SÖRENSEN, ANDERSEN, *H.* **56**, 297; *C.* **1908** II, 684). Bei der Vergärung von dl-Serin durch Hefe in Gegenwart von Zucker bleibt d-Serin zurück (EHRLICH, WENDEL, *C.* **1908** *I*, 1633). Ist — im Gegensatz zum Isoserin — ein ausgezeichneter Nährstoff für Schimmelpilze (EMMERLING, *B.* **35**, 2289). Bei der Zers. durch Fäulnisbakterien entstehen Ameisensäure und Propionsäure (BRASCH, *Bio. Z.* **22**, 405). — Serin schmeckt im Gegensatz zu Isoserin stark süß (E. F., *B.* **35**, 2662 Anm.; E. F., L.).

Zum Nachweis des Serins eignet sich das β-Naphthalinsulfonsäure-Derivat (E. FISCHER, BERGELL, *B.* **35**, 3784; E. F., *B.* **39**, 597). Zur Isolierung aus den Proteinen mit Hilfe der Ester-Methode vgl.: E. FISCHER, DÖRPINGHAUS, *H.* **36**, 472; E. F., *H.* **39**, 156.

$Cu(C_3H_6O_3N)_2$. Tiefblaue Krystalle (CRAMER, *J. pr.* [1] **96**, 95). — $C_3H_7O_3N + HCl$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol (CR.). — $C_3H_7O_3N + HNO_3$. Nadeln. Sehr leicht löslich (CR.).

Inaktive β-Äthoxy-α-amino-propionsäure, Äthyläther-dl-serin $C_5H_{11}O_3N = C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Man läßt auf Äthoxyacetaldehyd methylalkoholisches Ammoniak und darauf wasserfreie Blausäure einwirken und verseift das entstandene Reaktionsprodukt mit konz. Salzsäure (LEUCHS, GEIGER, *B.* **39**, 2645). — Nadeln (aus 95%igem Alkohol). Färbt sich bei 230°, schmilzt bei 256° (korr.) unter Gasentwicklung. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in absol. Alkohol. Die wäßr. Lösung schmeckt süß, reagiert gegen Lackmus schwach sauer. — Gibt, trocken erhitzt, schwache Pyrrolreaktion. Wird durch HBr in Serin und C_2H_5Br gespalten. — $Cu(C_5H_{10}O_3N)_2$. Hellblau; löslich in 300 Tln. heißem Wasser.

Inaktiver β-Oxy-α-amino-propionsäure-methylester, dl-Serin-methylester $C_4H_9O_3N = HO \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dl-Serin, Methylalkohol und Chlorwasserstoff; man verdampft unterhalb 50° unter geringem Druck, zersetzt das entstandene Hydrochlorid durch eine 2%ige Lösung von Natrium in Methylalkohol und verdampft das Filtrat unter geringem Druck bei gewöhnlicher Temp. (E. FISCHER, SUZUKI, *B.* **38**, 4193). — Alkalisch reagierender Sirup. Geht beim Stehen oder 2—3-stdg. Erhitzen auf 35—40° in ein *Gemisch der beiden diastereoisomeren inakt.* Serinanhydride A und B
$HO \cdot CH_2 \cdot CH \cdot NH \cdot CO$
$CO \cdot NH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot OH$ (Syst. No. 3637) über. — $C_4H_9O_3N + HCl$. Schiefe sechsseitige Tafeln oder zugespitzte Prismen (aus Methylalkohol + Äther). F: 114° (korr.); zersetzt sich bei höherer Temp. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Methylalkohol, löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther und Petroläther.

Inaktiver β-Oxy-α-[carbomethoxy-amino]-propionsäure-äthylester, N-Carbomethoxy-dl-serin-äthylester $C_7H_{13}O_5N = HO \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man stellt aus dl-Serin, absol. Alkohol und HCl salzsauren dl-Serin-äthylester dar, zerlegt ihn mit verd. Natronlauge und behandelt dann mit Chlorameisensäuremethylester und Natriumcarbonat (LEUCHS, GEIGER, *B.* **39**, 2647). — Fast farblose, dicke Flüssigkeit. Kp_{12}: 181—182°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

Inaktives Seryl-serin $C_6H_{12}O_5N_2 = HO \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2H$. *B.* Man schüttelt das aus dl-Serinmethylester durch Stehen oder Erhitzen auf 30—40° entstandene Gemisch der beiden stereoisomeren inakt. Serinanhydride (Syst. No. 3637) mit

n-Natronlauge, neutralisiert nach 3 Stdn. mit Essigsäure, klärt durch Schütteln mit Tierkohle, dampft auf dem Wasserbad zum dünnen Sirup ein, verreibt mit absol. Alkohol, kocht die filtrierte krystallinische Masse nochmals mit absol. Alkohol aus und reinigt durch wiederholtes Lösen in wenig heißem Wasser und Fällen mit Alkohol (E. Fischer, Suzuki, *B.* **38**, 4195). — Breite zugespitzte Blätter. Wird bei 200° braun, zersetzt sich bei 210° (korr.) unter Schäumen. Leicht löslich in warmem Wasser, sehr wenig in Alkohol. Die wäßr. Lösung reagiert sauer und löst CuO in der Wärme mit blauer Farbe.

Inakt. 2-Amino-propanthiol-(3)-säure, inakt. β-Mercapto-α-amino-propionsäure, inakt. [β-Amino-β-carboxy-äthyl]-mercaptan, dl-Cystein $C_3H_7O_2NS = HS\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von inakt. Cystin (welches durch Erhitzen von l-Cystin mit Salzsäure erhalten wurde) mit Zinn und Salzsäure (Neuberg, Mayer, *H.* **44**, 508). Durch Kochen von N-Benzoyl-cystein-äthylester (Syst. No. 920) mit konz. Salzsäure (Erlenmeyer jun., *B.* **36**, 2721; E., Stoop, *A.* **337**, 261). — Mikrokrystallinisch. — Gibt die Reaktionen des l-Cysteins (vgl. S. 506) (N., M.). Nach Heffter (*C.* **1907** II, 822) ist dl-Cystein leichter autoxydabel als l-Cystein und spaltet im Gegensatz zu l-Cystein beim Kochen der wäßr. Lösung leicht H_2S ab (H.). — Hydrochlorid. Kleinkrystallinisch (aus Wasser). Gibt in wäßr. Lösung mit $FeCl_3$ Blaufärbung, welche infolge Oxydation zu Cystin bald verschwindet (E., S.). — $2C_3H_7O_2NS + 3HgCl_2$. Leicht veränderlich (E., S.).

Präparate von inaktivem Cystin $C_6H_{12}O_4N_2S_2 = HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$.

a) Durch Oxydation von dl-Cystein erhaltenes Cystin. *B.* Man leitet durch die ammoniakalische wäßr. Suspension von dl-Cystein Luft und säuert die entstandene Lösung mit Essigsäure an (Erlenmeyer jun., *B.* **36**, 2721; Er., Stoop, *A.* **337**, 262). Man erhitzt das salzsaure Salz der inakt. β-Chlor-α-amino-propionsäure mit einer wäßr. Lösung von Bariumhydrosulfid im geschlossenen Rohr auf 100° und oxydiert das Produkt in wäßr. Ammoniak mit Luft (E. Fischer, Raske, *B.* **41**, 895). — Nadeln oder Prismen (aus Ammoniak durch Essigsäure). In Ammoniak ungefähr dreimal so leicht löslich als l-Cystin (E. F., R.). Löslich in heißen Alkaliacetatlösungen (Er., S.).

b) Durch Inaktivierung des l-Cystins erhaltenes Cystin. *B.* Durch Erhitzen von l-Cystin mit der 15—20-fachen Menge Salzsäure (D: 1,124) in geschlossenem Rohr auf 165° während 12—15 Stdn. (Neuberg, Mayer, *H.* **44**, 504; vgl. Mörner, *H.* **28**, 605; **34**, 208). — Tyrosinähnliche Nadeln. Zersetzt sich bei 260°; dreimal so leicht löslich als l-Cystin, nämlich in 3070 Tln. Wasser (bei 19°) (N., May.). — Aspergillus niger hinterläßt ein Gemisch von d-Cystin und inakt. Cystin (N., May.).

3. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_4H_8O_3$.

1. ***Aminoderivate der Butanol-(2)-säure-(1)*** $C_4H_8O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

3-Amino-butanol-(2)-säure-(1), α-Oxy-β-amino-propan-α-carbonsäure, α-Oxy-β-amino-buttersäure, β-Methyl-isoserin $C_4H_9O_3N = CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ (vgl. auch S. 515, No. 4). *B.* Entsteht neben α.β-Diamino-buttersäure aus α.β-Dibrom-buttersäure mit konz. Ammoniak bei 120° im geschlossenen Gefäß (Neuberg, *Bio. Z.* **1**, 296; *C.* **1906** II, 766). — Tafeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 200°. 10 ccm Wasser lösen bei Zimmertemperatur 0,5278 g. — $CuC_4H_7O_3N$. Himmelblaues Pulver (aus konz. wäßr. Lösung durch Alkohol).

4-Dimethylamino-butanol-(2)-säure-hydroxymethylat, α-Oxy-γ-dimethylamino-propan-α-carbonsäure-hydroxymethylat, α-Oxy-γ-dimethylamino-buttersäure-hydroxymethylat, Carnitin (Novain) $C_7H_{17}O_4N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ bezw. zugehöriges Anhydrid, **α-Oxy-γ-dimethylamino-buttersäure-methylbetain**

$$C_7H_{15}O_3N = \begin{array}{c}(CH_3)_3N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot OH \\ O\text{———————}CO\end{array}$$

. Zur Konstitution vgl.: Krimberg, *H.* **48**, 418; **50**, 372; **53**, 514; **55**, 466; Engeland, *B.* **42**, 2459. — *V.* Carnitin findet sich im lebenden Muskel (Krimberg, *H.* **48**, 415), daher auch in Liebigs Fleischextrakt (Gulewitsch, Kri., *H.* **45**, 326; Kutscher, *C.* **1905** II, 1550); auch im Harn von Hunden, die mit Liebigs Fleischextrakt gefüttert wurden (Ku., Lohmann, *H.* **48**, 1). — *B.* Aus Oblitin (S. 514) durch Bakterien (Ku., *H.* **48**, 331). — Isolierung aus Fleischextrakt: Gu., Kri.; Ku., *C.* **1905** II, 1550; Kri., *H.* **55**, 479; Engeland, *C.* **1909** I, 566; aus frischem Fleisch: Kri., *H.* **48**, 415.

Ist in Wasser sehr leicht löslich (Gulewitsch, Krimberg, *H.* **45**, 329). Reagiert stark alkalisch (Gu., Kri.). In salzsaurer und salpetersaurer Lösung linksdrehend (Gu., Kri.; Kri., *H.* **50**, 369, 371; **55**, 474). — Verhalten zu Fällungsreagenzien: Gu., Kri., *H.* **45**, 326; Kutscher, *C.* **1906** II, 147. — Läßt sich durch Oxydation mit Calciumpermanganat in soda-

alkalischer Lösung in β-Dimethylamino-propionsäure-methylbetain (S. 403) überführen (ENGELAND, *B.* **42**, 2461). Liefert bei der Reduktion mit siedender konz. Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor γ-Dimethylamino-buttersäure-methylbetain (S. 414) (KRI., *H.* **53**, 516). — Wird beim Erhitzen der wäßr. Lösung mit Barythydrat unter Bildung von Trimethylamin gespalten (KU., *H.* **49**, 47; KRI., *H.* **49**, 91); daneben entstehen Säuren, vielleicht Crotonsäure (KU., *H.* **49**, 484), ferner Bernsteinsäure (KU., *H.* **50**, 250). Carnitin läßt sich durch Eindampfen mit salzsäurehaltigem Alkohol in Oblitin (s. u.) überführen (KRI., *H.* **56**, 419; vgl. E., *B.* **42**, 2458; KRI., *B.* **42**, 3879). — Physiologische Wirkung: KU., LOHMANN, *C.* **1906** II, 1448. Verhalten im tierischen Stoffwechsel: E., *C.* **1909** I, 566.

Salze. Über das salzsaure und salpetersaure Salz vgl.: GULEWITSCH, KRIMBERG, *H.* **45**, 329; KRI., *H.* **50**, 368, 369, 371; **55**, 474. — Phosphorwolframsaures Salz. Mikroskopische Nadeln oder schmale Täfelchen (aus Wasser) (KRI., *H.* **50**, 368). — $C_7H_{16}O_3N\cdot Cl + AuCl_3$. Hellgelbe Nädelchen oder orangefarbene Nadeln bezw. Prismen (aus heißem Wasser bei langsamem Erkalten). F: 153—154° (vgl. KUTSCHER, *C.* **1905** II, 1550; *H.* **48**, 332; KU., LOHMANN, *H.* **48**, 3; KRI., *H.* **48**, 416, 418; **50**, 370). — $C_7H_{15}O_3N + 2HgCl_2$. Nadeln (aus heißem Wasser). F: 204—205° (Zers.) (KRI., *H.* **49**, 91; **50**, 366; **55**, 475). — $C_7H_{16}O_3N\cdot Cl + 6HgCl_2$. Unregelmäßig zusammengewachsene Täfelchen (aus heißem Wasser). Schmilzt von 211—215° an, zersetzt sich bei höherem Erhitzen (KRI., *H.* **50**, 365). — $2C_7H_{16}O_3N\cdot Cl + PtCl_4$. Orangerote Prismen (aus heißem 80%igem Alkohol). Schmilzt bei 214—218° unter starker Zers. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Alkohol (GULEWITSCH, KRI., *H.* **45**, 328).

α-Acetoxy-γ-dimethylamino-buttersäure-chlormethylat, salzsaures Acetylcarnitin $C_9H_{18}O_4NCl = (CH_3)_3N(Cl)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Oblitinchlorid (s. u.) und Acetylchlorid auf dem Wasserbad (ENGELAND, *B.* **42**, 2460). — $2C_9H_{18}O_4N\cdot Cl + PtCl_4$. Hellorangefarbene Krystalle (aus Wasser). F: 199°; zersetzt sich bei 201°.

α-Oxy-γ-dimethylamino-buttersäure-äthylester-hydroxymethylat, Carnitinäthylester, Oblitin $C_9H_{21}O_4N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. KRIMBERG, *B.* **42**, 3879. — *B.* Das Chlorid entsteht aus Carnitin mit HCl-haltigem Alkohol auf dem Wasserbade (KRI., *H.* **56**, 419; ENGELAND, *B.* **42**, 2458). Gewinnung aus LIEBIGS Fleischextrakt: KUTSCHER, *C.* **1905** II, 1550; vgl. KU., *H.* **48**, 333. — Verhalten zu Fällungsreagenzien: KU., *C.* **1906** II, 147. Das Chlorid gibt mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade salzsaures Acetylcarnitin (E.). — Bei der Einw. von Bakterien auf Oblitin entsteht Carnitin (KU., *H.* **48**, 331). Physiologische Wirkung: KU., LOHMANN, *C.* **1906** II, 1448. — Salze. Chlorid. Hygroskopische Nadeln (KU., *C.* **1906** II, 147). — Chloroaurat. Hellgelbe Blätter. F: 107° (KU., *H.* **48**, 332). — $2C_9H_{20}O_3N\cdot Cl + PtCl_4$. (Vgl. E., *B.* **42**, 2459; KRI., *B.* **42**, 3879). Hellrote Oktaeder und Blättchen (aus Wasser) (KU., *C.* **1905** II, 1550); orangerote Täfelchen und Nädelchen (aus Wasser); F: 220—222° (Zers.) (KRI., *H.* **56**, 420). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser (KRI., *H.* **56**, 420; E.).

2. *Aminoderivat der Butanol-(3)-säure-(1)* $C_4H_8O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

2-Amino-butanol-(3)-säure-(1), β-Oxy-α-amino-propan-α-carbonsäure, β-Oxy-α-amino-buttersäure $C_4H_9O_3N = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ (vgl. auch S. 515, No. 4). *B.* Durch Reduktion des Reaktionsprodukts aus N_2O_4 und Crotonsäureäthylester, Crotonsäure oder Isocrotonsäure mit Zinn und Salzsäure (JEGOROW, Ж. **35**, 472; *C.* **1903** II, 554). — Krystalle mit $^1/_2H_2O$, das bei 100—103° entweicht. F: 229—230° (Zers.). 1 Tl. löst sich bei 14° in 2,8 Tln. Wasser; leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform. — Mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor entsteht α-Amino-buttersäure. — Ammoniumsalz. F: 246° (Zers.). — $C_4H_9O_3N + HCl$. F: 147—150°.

3. *Aminoderivat der Butanol-(4)-säure* $C_4H_8O_3 = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

2-Amino-butanol-(4)-säure, γ-Oxy-α-amino-propan-α-carbonsäure, γ-Oxy-α-amino-buttersäure $C_4H_9O_3N = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Das Hydrobromid des Lactons (Syst. No. 2643) entsteht durch 7-stdg. Kochen von γ-Phenoxy-α-amino-buttersäure mit der 4-fachen Menge 48%iger Bromwasserstoffsäure; durch Schütteln seiner wäßr. Lösung mit $1^1/_4$ Mol.-Gew. Silbercarbonat, Fällen des Silbers aus dem Filtrat mit H_2S und Einengen der Lösung auf dem Wasserbade erhält man die freie γ-Oxy-α-amino-buttersäure (E. FISCHER, BLUMENTHAL, *B.* **40**, 109). Das Hydrochlorid des Lactons entsteht aus dem Lacton des γ-Oxy-α-phthalimido-äthylmalonsäure-monoäthylesters

$C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}N\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2$ (Syst. No. 3219) durch Behandlung mit Natronlauge
OC————————O

und nachfolgendes Eindampfen mit konz. Salzsäure (SÖRENSEN, ANDERSEN, *H.* **56**, 255, 273, 279; *C.* **1908** II, 683). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). Schmilzt bei raschem Erhitzen gegen 187° (korr.) unter Gasentwicklung zu einem rotbraunen Öl (E. F., B.); schmilzt bei raschem Erhitzen auf 207° (MAQUENNEscher Block) sofort, bei 200° in wenigen Sekunden (S., A.). Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol, unlöslich in Äther; sehr leicht löslich in kalter verd. Salzsäure; reagiert in wäßr. Lösung auf Lackmus schwach sauer (E. F., B.). — Beim Eindampfen der salzsauren Lösung entsteht das Hydrochlorid des entsprechenden Lactons (E. F., B.). Liefert mit Benzoylchlorid in ausgeprägt alkal. Lösung das N-Monobenzoylderivat (E. F., B.; S., A., *H.* **56**, 262, 294; *C.* **1908** II, 684), in schwach alkal. Lösung hauptsächlich das O.N-Dibenzoylderivat (S., A., *H.* **56**, 263, 296; *C.* **1908** II, 684). — Schmeckt süß (E. F., B.; S., A.). — $Cu(C_4H_8O_3N)_2$. Dunkelblaue Prismen (aus Wasser) (E. F., B.).

4. *Aminoderivate von Butanolsäuren mit unbekannter Hydroxylstellung.*

3-Amino-butanol-(2)-säure-(1), α-Oxy-β-amino-buttersäure $C_4H_9O_3N = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ oder **2-Amino-butanol-(3)-säure-(1), β-Oxy-α-amino-buttersäure** $C_4H_9O_3N = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ (vgl. auch S. 513, No. 1 und S. 514, No. 2). *B.* Aus β-Methyl-glycidsäure $CH_3 \cdot \overset{\frown O \frown}{CH \cdot CH} \cdot CO_2H$ (Syst. No. 2572) und konz. Ammoniak bei 100° (MELIKOW, *A.* **234**, 207). — Schiefe Prismen. 1 Tl. Säure löst sich bei 15° in 25,2 Tln. und bei 23° in 8,1 Tln. Wasser. Schmeckt süß. — Ammoniumsalz. Nadelförmige Prismen. Leicht löslich in Wasser.

α-Oxy-β-methylamino-buttersäure $C_5H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ oder **β-Oxy-α-methylamino-buttersäure** $C_5H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Methyl-glycidsäure und konz. Methylaminlösung bei 100° (ZELINSKY, Ж. **16**, 687; *B.* **18**, Ref., 105). — Krystalle (aus Wasser). Löst sich bei 12° in 1,8 Tln. Wasser. Schmeckt süßlich.

5. *Aminoderivate der Methylpropanol-(2)-säure* $C_4H_8O_3 = (CH_3)_2C(OH) \cdot CO_2H$.

3-Amino-methylpropanol-(2)-säuren, β-Oxy-α-amino-propan-β-carbonsäuren, α-Oxy-β-amino-isobuttersäuren, α-Methyl-isoserine $C_4H_9O_3N = H_2N \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende α-Oxy-β-amino-isobuttersäure, d-α-Methyl-isoserin*** $C_4H_9O_3N = H_2N \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Löst man 78 g N-Benzoyl-dl-α-methyl-isoserin $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$ (Syst. No. 920) und 141 g trocknes Brucin in 1200 ccm heißem absol. Alkohol, so krystallisiert beim längeren Stehen der erkalteten Lösung das Brucinsalz des N-Benzoyl-d-α-methyl-isoserins aus; man verdampft die Mutterlauge unter vermindertem Druck, zersetzt das zurückbleibende rohe Brucinsalz des N-Benzoyl-l-α-methyl-isoserins durch Natronlauge und löst 20 g des rohen (noch Racemkörper enthaltenden) N-Benzoyl-l-α-methyl-isoserins mit 35 g Chinin in 800 ccm heißem Wasser; beim Erkalten scheidet sich das Chininsalz des N-Benzoyl-l-α-methyl-isoserins aus. Die Alkaloidsalze der akt. N-Benzoyl-α-methyl-isoserine zersetzt man durch Natronlauge; dann hydrolysiert man die akt. N-Benzoyl-α-methyl-isoserine durch Kochen mit 30%iger Bromwasserstoffsäure (KAY, *A.* **362**, 327, 331). — Krystalle (aus Wasser + Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, unter Zers. gegen 230°; löslich in weniger als 2 Tln. kalten Wassers; ziemlich leicht löslich in heißem Methylalkohol, weniger in heißem Alkohol; $[\alpha]_D^{20}$: +4,34° (0,7757 g in 7,7490 g wäßr. Lösung) (K., *A.* **362**, 331). — Gibt in wäßr. Bromwasserstoffsäure mit Nitrosylbromid rechtsdrehende β-Brom-α-oxy-isobuttersäure (Bd. III, S. 318) (K., *Soc.* **95**, 561). — Hydrobromid. Krystallinische federartige Masse. Löslich in kaltem Alkohol (K., *A.* **362**, 330).

b) ***Linksdrehende α-Oxy-β-amino-isobuttersäure, l-α-Methyl-isoserin*** $C_4H_9O_3N = H_2N \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$. *B.* siehe bei d-α-Methyl-isoserin. — Gleicht in seinen Eigenschaften dem d-α-Methyl-isoserin; $[\alpha]_D^{20}$: −4,15° (0,7660 g in 7,6374 g wäßr. Lösung) (KAY, *A.* **362**, 331).

c) ***Inakt. α-Oxy-β-amino-isobuttersäure, dl-α-Methyl-isoserin*** $C_4H_9O_3N = H_2N \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von α-Methyl-glycidsäure $\overset{\frown O \frown}{H_2C — C}(CH_3) \cdot CO_2H$ (Syst. No. 2572) mit konz. Ammoniak auf 100° (MELIKOW, *A.* **234**,

217). Durch Erhitzen von β-Chlor-α-oxy-isobuttersäure mit konz. wäßr. Ammoniak auf 110—120° (FOURNEAU, *Bl.* [4] **5**, 230). Durch Reduktion des Reaktionsprodukts aus N_2O_4 und Methacrylsäure mit Zinn und Salzsäure (JEGOROW, Ж. **35**, 482; *C.* **1903** II, 555). — Prismen (M.; J.), Blättchen (F.) (aus Wasser). Schmilzt nach J. bei 276° unter Zers., zersetzt sich nach F. bei 281°, ohne zu schmelzen. 1 Tl. löst sich bei 15° in 182 Tln. (M.), in 164,3 Tln. (J.) Wasser; löslich in ca. 70 Tln. kalten Wassers (F.), ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (J.); unlöslich in Alkohol und Aceton (F.). Schmeckt nicht süß (M.; J.; F.). — Ammoniumsalz. Nadeln. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (M.). — Hydrochlorid. Sehr hygroskopische Krystalle. Wird durch Wasser zum Teil dissoziiert (F.; vgl. M.). F: 132—134° (J.). — $2C_4H_9O_3N + H_2SO_4$. Blättchen. In Wasser ohne sichtliche Zers. löslich (F.). — $2C_4H_9O_3N + 2HCl + PtCl_4$. Tafeln. F: 199—200° (J.).

Inakt. α-Oxy-β-amino-isobuttersäure-äthylester, dl-α-Methyl-isoserin-äthylester $C_6H_{13}O_3N = H_2N\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Esterifizieren der freien Säure mit absol. Alkohol und Chlorwasserstoff und Zers. des resultierenden Hydrochlorids durch die berechnete Menge 10%iger Natronlauge in Gegenwart von Äther unter Eiskühlung (POULENC FRÈRES, FOURNEAU, D. R. P. 198306; *C.* **1908** I, 1956; FOURNEAU, *Bl.* [4] **5**, 231) — Hygroskopische Nadeln. Schmilzt unterhalb 60°. Kp_{15}: 107°. Löslich in Äther und Chloroform (F.). — Wird durch Wasser, und zwar bereits durch die Luftfeuchtigkeit verseift. Läßt sich durch KNCO in einen Harnstoff überführen, der beim Erhitzen mit Salzsäure 5-Oxy-2.4-dioxo-5-methyl-pyrimidinhexahydrid (Syst. No. 3636) liefert. — $C_6H_{13}O_3N + HCl$. Weiße Nadeln. F: 110—112°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Inakt. α-Oxy-β-methylamino-isobuttersäure $C_5H_{11}O_3N = CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von β-Chlor-α-oxy-isobuttersäure mit Methylamin, neben einer Säure $CH_3\cdot N[CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2H]_2$ (POULENC FRÈRES, FOURNEAU, D. R. P. 198306; *C.* **1908** I, 1957; FOU., *Bl.* [4] **5**, 234, 235). — Nadeln (aus 80%igem Alkohol). F: 247° bis 248° (MAQUENNEscher Block). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aceton und Äther. Neutral gegen Lackmus. Schmeckt süß.

Inakt. α-Oxy-β-methylamino-isobuttersäure-äthylester $C_7H_{15}O_3N = CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der freien Säure (s. o.) durch absol. Alkohol und HCl (P. FR., FOU., D. R. P. 198306; *C.* **1908** I, 1957; FOU., *Bl.* [4] **5**, 235). — Flüssig. Kp_{38}: 112°; Kp_{30}: 105°; Kp_{17}: 95°. Löslich in Wasser und den organischen Lösungsmitteln. Wird durch Wasser sehr rasch verseift.

Inakt. α-Oxy-β-methylamino-isobuttersäure-methylamid $C_6H_{14}O_2N_2 = CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus β-Chlor-α-oxy-isobuttersäure-äthylester und Methylamin in Benzol oder Alkohol (FOU., *Bl.* [4] **5**, 236). — Flüssig. Kp_{31}: 157°.

Inakt. α-Oxy-β-dimethylamino-isobuttersäure $C_6H_{13}O_3N = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Durch eintägiges Erhitzen von β-Chlor-α-oxy-isobuttersäure mit 3 Mol.-Gew. Dimethylamin in Benzol im geschlossenen Rohr (P. FR., FOU., D. R. P. 198306; *C.* **1908** I, 1956; FOU., *Bl.* [4] **5**, 236). — Hygroskopische Tafeln (aus Alkohol + Aceton). F: 174°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aceton, unlöslich in Äther. Neutral gegen Lackmus. Schmeckt glycerinartig süß.

Chloralderivat der inakt. α-Oxy-β-dimethylamino-isobuttersäure $C_8H_{14}O_4NCl_3 = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot C(CH_3)[O\cdot CH(OH)\cdot CCl_3]\cdot CO_2H$. *B.* Durch längeres Stehenlassen seines Propylesters (S. 517) an feuchter Luft (P. FR., FOU., D. R. P. 203643; *C.* **1908** II, 1753). — Löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther.

Inakt. α-Oxy-β-dimethylamino-isobuttersäure-methylester $C_7H_{15}O_3N = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Analog dem Äthylester (P. FR., FOU., D. R. P. 198306; *C.* **1908** I, 1956; FOU., *Bl.* [4] **5**, 237, 238). — Flüssig. Kp_{35}: 107—108°; Kp_{20}: 84°.

Inakt. α-Oxy-β-dimethylamino-isobuttersäure-äthylester $C_8H_{17}O_3N = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Esterifizieren der α-Oxy-β-dimethylamino-isobuttersäure mit Alkohol und HCl (P. FR., FOU., D. R. P. 198306; *C.* **1908** I, 1957; FOU., *Bl.* [4] **5**, 237). Durch Behandlung des aus Dimethylaminoaceton und HCN sich bildenden (nicht isolierten) α-Oxy-β-dimethylamino-isobuttersäure-nitrils mit Alkohol und HCl (FOU.). Aus β-Chlor-α-oxy-isobuttersäure-äthylester und Dimethylamin in Benzol bei 110° (FOU.). — Farblose bewegliche Flüssigkeit von schwachem, aber unangenehmem Geruch. Kp_{32}: 108°; Kp_{15}: 85°. Löslich in Wasser und den organischen Lösungsmitteln.

Chloralderivat des inakt. α-Oxy-β-dimethylamino-isobuttersäure-äthylesters $C_{10}H_{18}O_4NCl_3 = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot C(CH_3)[O\cdot CH(OH)\cdot CCl_3]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw, von wasserfreiem Chloral auf α-Oxy-β-dimethylamino-isobuttersäure-äthylester (P. FR., FOU., D. R. P. 203643; *C.* **1908** II, 1753). — Viereckige Prismen (aus Petroläther). F: 66—67°.

Löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Hydrochlorid. Nadeln. F: 181—182°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aceton.

Inakt. α-Isovaleryloxy-β-dimethylamino-isobuttersäure-äthylester $C_{13}H_{25}O_4N$ = $(CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot C(CH_3)[O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Oxy-β-dimethylamino-isobuttersäure-äthylester und Isovalerylchlorid in Benzollösung (P. FR., FOU., D. R. P. 198306, 202167; *C.* **1908** I, 1957, **1908** II, 1219; FOU., *Bl.* [4] **5**, 238, 239). — Farblose Flüssigkeit von schwachem Fischgeruch. Kp_{20}: 143—145°. Unlöslich in Wasser. — Hydrochlorid. Hygroskopische Nadeln (aus Aceton + Äther). F: 136—138°.

Inakt. α-[β-Brom-isovaleryl-oxy]-β-dimethylamino-isobuttersäure-äthylester $C_{13}H_{24}O_4NBr$ = $(CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot C(CH_3)[O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CBr(CH_3)_2]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorigen Verbindung (P. FR., FOU., D. R. P. 202167; *C.* **1908** II, 1219, 1220; FOU., *Bl.* [4] **5**, 238, 240). — Hydrochlorid. Prismen (aus Aceton). F: 142°.

Inakt. α-[α-Brom-n-capronyl-oxy]-β-dimethylamino-isobuttersäure-äthylester $C_{14}H_{26}O_4NBr$ = $(CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(O\cdot CO\cdot CHBr\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Oxy-β-dimethylamino-isobuttersäure-äthylester und α-Brom-n-capronsäure-chlorid in Benzol (P. FR., FOU., D. R. P. 202167; *C.* **1908** II, 1219, 1220; FOU., *Bl.* [4] **5**, 238, 240). — Hydrochlorid. Quadratförmige Tafeln (aus Aceton + Äther). Sintert gegen 129°; F: 134°.

Inakt. α-Oxy-β-dimethylamino-isobuttersäure-propylester $C_9H_{19}O_3N$ = $(CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Analog dem α-Oxy-β-dimethylamino-isobuttersäure-äthylester (P. FR., FOU., D. R. P. 198306; *C.* **1908** I, 1957; FOU., *Bl.* [4] **5**, 237, 238). — Kp: 196°; Kp_{13}: 94°.

Chloralderivat des inakt. α-Oxy-β-dimethylamino-isobuttersäure-propylesters $C_{11}H_{20}O_4NCl_3$ = $(CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot C(CH_3)[O\cdot CH(OH)\cdot CCl_3]\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Stehenlassen eines Gemisches von α-Oxy-β-dimethylamino-isobuttersäure-propylester mit wasserfreiem Chloral bei niedriger Temperatur (P. FR., FOU., D. R. P. 203643; *C.* **1908** II, 1753). — Krystalle (aus Petroläther). F: 65°. — Bei mehrtägigem Stehen an feuchter Luft tritt Verseifung zum Chloralderivat der α-Oxy-β-dimethylamino-isobuttersäure ein.

Inakt. α-Isovaleryloxy-β-dimethylamino-isobuttersäure-propylester $C_{14}H_{27}O_4N$ = $(CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot C(CH_3)[O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Oxy-β-dimethylamino-isobuttersäure-propylester und Isovalerylchlorid oder -bromid in Benzollösung (P. FR., FOU., D. R. P. 198306; 202167; *C.* **1908** I, 1957; II, 1220; FOU., *Bl.* [4] **5**, 238, 241). — Farblose, ziemlich bewegliche Flüssigkeit von schwachem, an geräucherte Fische erinnerndem Geruch. Kp_{16}: 148—150°. Unlöslich in Wasser. — Hydrochlorid. Hygroskopische Nadeln (aus Äther + Aceton). F: 119—120° (P. FR., FOU., D. R. P. 202167; *C.* **1908** II, 1220). — $C_{14}H_{27}O_4N + HBr$ (Quietol). (Vgl. P. FR., FOU., D. R. P. 198306, 202167; *C.* **1908** I, 1957; II, 1220; FOU., *C.* **1908** II, 400; *Bl.* [4] **5**, 241; vgl. auch *C.* **1908 II, 433**). Weiße Nadeln. F: 120°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Aceton und Benzol. Hat brennenden Geschmack. Wird als Antineuralgicum und Hypnoticum verwendet.

Inakt. α-Oxy-β-dimethylamino-isobuttersäure-isoamylester $C_{11}H_{23}O_3N$ = $(CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Analog dem α-Oxy-β-dimethylamino-isobuttersäure-äthylester (P. FR., FOU., D. R. P. 198306; *C.* **1908** I, 1957; FOU., *Bl.* [4] **5**, 237, 238). — Kp_{18}: 120°. Fast unlöslich in Wasser.

Inakt. α-Oxy-β-dimethylamino-isobuttersäure-amid $C_6H_{14}O_2N_2$ = $(CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus α-Oxy-β-dimethylamino-isobuttersäure-äthylester und alkoh. Ammoniak bei 120° (FOU., *Bl.* [4] **5**, 238). — Nadeln. F: 102°. Schwer löslich in Benzol, ziemlich in kaltem Aceton, leicht in Wasser, Alkohol und heißem Aceton.

Inakt. α-Oxy-β-diäthylamino-isobuttersäure $C_8H_{17}O_3N$ = $(C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von β-Chlor-α-oxy-isobuttersäure mit Diäthylamin (P. FR., FOU., D. R. P. 198306; *C.* **1908 I**, 1957). — Prismen (aus Aceton + Alkohol). F: ca. 223°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Besitzt ausgeprägt süßen Geschmack.

Inakt. α-Oxy-β-diäthylamino-isobuttersäure-äthylester $C_{10}H_{21}O_3N$ = $(C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure (s. o.) mit Alkohol und HCl (P. FR., FOU., D. R. P. 198306; *C.* **1908** I, 1957). — Leicht bewegliche Flüssigkeit von starkem äpfelartigen Geruch. Kp_{760}: 212°. Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Solvenzien.

Inakt. α-[α-Brom-isovaleryl-oxy]-β-diäthylamino-isobuttersäure-äthylester $C_{15}H_{28}O_4NBr$ = $(C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot C(CH_3)[O\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von α-Brom-isovalerylchlorid auf α-Oxy-β-diäthylamino-isobuttersäure-äthylester in Benzol-Lösung (P. FR., FOU., D. R. P. 202167; *C.* **1908** II, 1220). — Flüssig. Nicht destillierbar. — Hydrochlorid. Hygroskopische Blättchen (aus Aceton + Äther). F: ca. 54°. Hat bitteren und brennenden Geschmack.

Inakt. α-Oxy-β-isovalerylamino-isobuttersäure-äthylester, N-Isovaleryl-dl-α-methyl-isoserin-äthylester $C_{11}H_{21}O_4N$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2\cdot$

C_2H_5. *B.* Aus dem Hydrochlorid des α-Oxy-β-amino-isobuttersäure-äthylesters und Isovalerylchlorid in Gegenwart von $NaHCO_3$ (FOURNEAU, *Bl.* [4] 5, 233). — Sirupöse Flüssigkeit. Kp_{21}: 194—196°. Unlöslich in Wasser.

Inakt. α-Oxy-β-[α-brom-isocapronyl-amino]-isobuttersäuren, inakt. N-[α-Brom-isocapronyl]-α-methyl-isoserine $C_{10}H_{18}O_4NBr = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht in 2 diastereoisomeren Formen A und B (die erste in überwiegender Menge) aus dl-α-Methyl-isoserin und dl-α-Brom-isocapronylchlorid in n-Natronlauge (KAY, *A.* **362**, 356).

a) Inakt. N-[α-Brom-isocapronyl]-α-methyl-isoserin A. Nadeln (aus heißem Wasser). F: 173° (korr.); ziemlich schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Aceton und Essigester, heißem Chloroform und Benzol, weniger in Äther, fast unlöslich in Petroläther (K.).

b) Inakt. N-[α-Brom-isocapronyl]-α-methyl-isoserin B. Platten. F: 125° bis 126° (korr.); in heißem Wasser und den übrigen Lösungsmitteln leichter löslich als die A-Form (K.).

Inakt. α-Oxy-β-[carbäthoxy-amino]-isobuttersäure-äthylester, N-Carbäthoxy-dl-α-methyl-isoserin-äthylester, dl-α-Methyl-isoserin-äthylester-N-carbonsäure-äthylester $C_9H_{17}O_5N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf α-Oxy-β-amino-isobuttersäure-äthylester (POULENC FRÈRES, FOURNEAU, D. R. P. 198306; *C.* **1908** I, 1956; FOU., *Bl.* [4] 5, 232). — Kp_{16}: 164—165°. Löslich in Wasser.

dl-α-Methyl-isoserin-äthylester-N-carbonsäurepropylester $C_{10}H_{19}O_5N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des α-Oxy-β-amino-isobuttersäure-äthylesters und Chlorameisensäurepropylester in Gegenwart von $NaHCO_3$ (FOU., *Bl.* [4] 5, 233). — Kp_{30}: 184°.

Inakt. α-Oxy-β-[carbäthoxy-amino]-isobuttersäure-propylester, N-Carbäthoxy-dl-α-methyl-isoserin-propylester, dl-α-Methyl-isoserin-propylester-N-carbonsäure-äthylester $C_{10}H_{19}O_5N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des α-Oxy-β-amino-isobuttersäure-propylesters und Chlorameisensäureäthylester unter Zusatz von $NaHCO_3$ (FOU., *Bl.* [4] 5, 232). — Sirupöse Flüssigkeit von schwachem Geruch. Kp_{14}: 167—168°. Löslich in Wasser und den organischen Lösungsmitteln.

Inakt. α-Oxy-β-[carbäthoxy-amino]-isobuttersäure-isoamylester, N-Carbäthoxy-dl-α-methyl-isoserin-isoamylester $C_{12}H_{23}O_5N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. Kp_{12}: 173—174° (FOU., *Bl.* [4] 5, 232).

Inakt. α-Oxy-β-[carbäthoxy-amino]-isobuttersäure-amid, N-Carbäthoxy-dl-α-methyl-isoserin-amid $C_7H_{14}O_4N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen eines α-Oxy-β-[carbäthoxy-amino]-isobuttersäure-esters mit gesättigtem alkoh. Ammoniak auf 125—130° (FOU., *Bl.* [4] 5, 233). — Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 125°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Äther.

Inakt. N-Methyl-β.β'-imino-bis-[α-oxy-isobuttersäure-äthylester] $C_{13}H_{26}O_6N = CH_3\cdot N[CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$. *B.* Aus roher α-Oxy-β-methylamino-isobuttersäure (S. 516) mit Alkohol und HCl, neben α-Oxy-β-methylamino-isobuttersäure-äthylester (FOU., *Bl.* [4] 5, 235). — Schwach gefärbtes Öl. Kp_{17}: 180°. Löslich in Wasser.

Inakt. α-Oxy-β-[α-amino-isocapronyl-amino]-isobuttersäuren, inakt. N-Leucyl-α-methyl-isoserine $C_{10}H_{20}O_4N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$.

a) Inakt. N-Leucyl-α-methyl-isoserin A. *B.* Man läßt inakt. N-[α-Brom-isocapronyl]-α-methyl-isoserin A (s. o.) 3 Tage bei 25° mit 5 Tln. 25%igem wäßr. Ammoniak stehen (KAY, *A.* **362**, 357). — Prismen (aus verd. Alkohol). Wird gegen 230° braun, schmilzt gegen 240° unter Zers. Löslich in etwa 50 Tln. kaltem Wasser, leicht löslich in Eisessig; sonst unlöslich.

b) Inakt. N-Leucyl-α-methyl-isoserin B. *B.* Aus inakt. N-[α-Brom-isocapronyl]-α-methyl-isoserin B mit 25%igem wäßr. Ammoniak bei 25° (KAY, *A.* **362**, 359). — Platten oder Nadeln (aus Wasser). Schmilzt gegen 250° unter Zers. Löslich in etwa 20 Tln. kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Eisessig, sonst fast unlöslich.

4. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_5H_{10}O_3$.

1. ***Aminoderivat der Pentanol-(2)-säure-(1)*** $C_5H_{10}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

5-Amino-pentanol-(2)-säure, α-Oxy-δ-amino-butan-α-carbonsäure, α-Oxy-δ-amino-n-valeriansäure $C_5H_{11}O_3N = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus

α-Oxy-δ-[m-nitro-benzoylamino]-n-valeriansäure beim Erwärmen mit Barytwasser auf dem Wasserbade oder beim Kochen mit verd. Salzsäure (E. FISCHER, ZEMPLÉN, *B.* **42**, 4882). — Prismen. F: ca. 188—191° (korr.) (Gasentwicklung). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in kaltem Methylalkohol und Alkohol. — Geht beim Schmelzen teilweise in 3-Oxy-2-oxo-piperidin über. Gibt in wäßr. Lösung mit Kupferoxyd kein Kupfersalz. Bleibt beim Kochen mit konz. Salzsäure größtenteils unverändert; Prolin entsteht hierbei nicht.

2. ***Aminoderivate der Pentanol-(4)-säure-(1)*** $C_5H_{10}O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

2-Amino-pentanol-(4)-säure-(1), γ-Oxy-α-amino-butan-α-carbonsäure, γ-Oxy-α-amino-n-valeriansäure $C_5H_{11}O_3N = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Aldol-Ammoniak (Bd. I, S. 826) und wasserfreier Blausäure erhält man das Nitril, welches mit Salzsäure verseift wird (E. FISCHER, LEUCHS, *C.* **1902** I, 762; *B.* **35**, 3797). — Farblose Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 212° (Zers.). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, sehr wenig in absol. Alkohol. Reagiert neutral. Löst Kupferoxyd mit tiefblauer Farbe. — Bei der Einw. von HCl in Alkohol entsteht das Lacton $C_5H_9O_2N$ (Syst. No. 2643). Reduktion mit P + HI führt zur α-Amino-n-valeriansäure. — Besitzt süßen Geschmack. — $Cu(C_5H_{10}O_3N)_2$. Sechsseitige Tafeln. Löst sich in ca. 13 Tln. kaltem Wasser; unlöslich in Alkohol.

5-Amino-pentanol-(4)-säure, γ-Oxy-δ-amino-butan-α-carbonsäure, γ-Oxy-δ-amino-n-valeriansäure $C_5H_{11}O_3N = H_2N\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von 5-Oxy-2-oxo-piperidin (Syst. No. 3239) mit Barytwasser (EMMERLING, *B.* **32**, 2684). — Beim Behandeln des Bariumsalzes mit Säuren bildet sich 5-Oxy-2-oxo-piperidin. — $Ba(C_5H_{10}O_3N)_2$. Pulver (aus absol. Alkohol durch Äther). Äußerst hygroskopisch.

3. ***Aminoderivat der Pentanol-(5)-säure*** $C_5H_{10}O_3 = HO\cdot CH_2\cdot[CH_2]_3\cdot CO_2H$.

2-Amino-pentanol-(5)-säure, δ-Oxy-α-amino-butan-α-carbonsäure, δ-Oxy-α-amino-n-valeriansäure $C_5H_{11}O_3N = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *Darst.* Man erhitzt die Natriumverbindung des Phthalimidomalonsäureesters mit Trimethylenbromid auf 165—170°, erhitzt den so entstehenden (nicht rein dargestellten) δ-Brom-α-phthalimido-propylmalonsäureester mit neutraler Kaliumacetatlösung unter Zugabe von Alkohol 20 Stdn. im siedenden Wasserbade und unterwirft den nun gebildeten δ-Acetoxy-α-phthalimido-propylmalonsäureester, ohne ihn aus der Lösung zu isolieren, einer sukzessiven Behandlung mit verd. Natronlauge und mit Salzsäure bei Wasserbadtemperatur (SÖRENSEN, *C.* **1905** II, 398; *Bl.* [3] **33**, 1052). — Nadeln oder Blättchen (aus 80%igem Alkohol). F: 223—224° (korr.) (Gasentwicklung) (S., *C.* **1905** II, 399). Leicht löslich in Wasser, löslich in wäßr. Alkohol, schwer löslich in absol. Alkohol und Aceton, fast unlöslich in Äther und Ligroin (S., *C.* **1905** II, 399). — Liefert beim längeren Erhitzen auf 195—200°, sowie bei der Behandlung mit Salzsäure verschiedener Konzentration Pyrrolidin-α-carbonsäure neben anderen Zersetzungsprodukten (S., *C.* **1905** II, 400). Verhalten gegen Phosphorwolframsäure: S., *C.* **1905** II, 400. Verhalten bei der Esterifizierung: S., *C.* **1905** II, 400. Liefert mit Benzoylchlorid in ausgeprägt alkal. Lösung N-Monobenzoyl-δ-oxy-α-amino-n-valeriansäure, in ganz schwach alkalischer Lösung hauptsächlich N.O-Dibenzoyl-δ-oxy-α-amino-n-valeriansäure (S., ANDERSEN, *H.* **56**, 290; *C.* **1908** II, 684). — $Cu(C_5H_{10}O_3N)_2$. Blauviolette Krystalle. Löslich in 100 Tln. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur (S., *C.* **1905** II, 399). — Kupferdoppelsalz der δ-Oxy-α-amino-n-valeriansäure und des Glycins $Cu(C_5H_{10}O_3N)(C_2H_4O_2N) + H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser (S., *C.* **1905** II, 399). — Phosphorwolframat der δ-Oxy-α-amino-n-valeriansäure. Nadeln. Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol (S., *C.* **1905** II, 399).

4. ***Aminoderivat einer Pentanolsäure mit unbekannter Hydroxylstellung.***

3-Amino-pentanol-(2)-säure-(1), α-Oxy-β-amino-n-valeriansäure $C_5H_{11}O_3N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ oder **2-Amino-pentanol-(3)-säure-(1), β-Oxy-α-amino-n-valeriansäure** $C_5H_{11}O_3N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion des Reaktionsprodukts aus N_2O_4 und Propylidenessigsäure durch Zinn und Salzsäure (JEGOROW, Ж. **35**, 972; *C.* **1904** I, 259). — Weiße Masse; enthält 1 Mol. Wasser. F: 125°.

5. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_6H_{12}O_3$.

1. ***Aminoderivat der Hexanol-(2)-säure-(1)*** $C_6H_{12}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

6-Amino-hexanol-(2)-säure, α-Oxy-ε-amino-pentan-α-carbonsäure, α-Oxy-ε-amino-n-capronsäure $C_6H_{13}O_3N = H_2N\cdot CH_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. Vgl. auch den folgenden Artikel. — *B.* Beim Kochen der α-Oxy-ε-[benzoylamino]-n-capronsäure mit 5 n-Salzsäure (E. FISCHER, ZEMPLÉN, *B.* **42**, 4889). — Plättchen. F: 225—230° (korr.) (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol und Methylalkohol.

2. *Aminoderivate von Hexanolsäuren mit unbekannter Hydroxylstellung.*

6-Amino-hexanol-(2)-säure, α-Oxy-ε-amino-n-capronsäure $C_6H_{13}O_3N = H_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ oder **2-Amino-hexanol-(6)-säure, ε-Oxy-α-amino-n-capronsäure** $C_6H_{13}O_3N = HO \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Neben anderen Produkten aus salzsaurem Lysin mit Silbernitrit oder aus schwefelsaurem Lysin mit Bariumnitrit in wäßr. Lösung (SZYDLOWSKI, *M.* **27**, 825). — Krystalle (aus Wasser). F: 200—201°.

2-Amino-hexanol-(x)-säure-(1), x-Oxy-α-amino-n-capronsäure $C_6H_{13}O_3N$ von E. FISCHER, TIEMANN. *B.* Bei 4-stdg. Erhitzen von 5 g d-Glykosaminsäure mit 35 g Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und 3 g rotem Phosphor auf 100° im geschlossenen Rohr (E. FISCHER, TIEMANN, *B.* **27**, 145). — Kleine Tafeln oder Prismen (aus Wasser). F: 220—230° (Gasentwicklung). Leicht löslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer in siedendem Methylalkohol.

2-Amino-hexanol-(x)-säure-(1), x-Oxy-α-amino-n-capronsäure $C_6H_{13}O_3N$ von NEUBERG, WOLFF, NEIMANN. *B.* Aus d-Glykosaminsäure, rotem Phosphor, Jod und Wasser im offenen Gefäß (NEUBERG, WOLFF, NEIMANN, *B.* **35**, 4015). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 190—200°.

6. Aminoderivat der 2.4-Dimethyl-pentanol-(2)-säure-(1) $C_7H_{14}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$.

4-Amino-2.4-dimethyl-pentanol-(2)-säure-(1), β-Oxy-δ-amino-δ-methyl-pentan-β-carbonsäure, α-Oxy-γ-amino-α.γ-dimethyl-n-valeriansäure $C_7H_{15}O_3N = H_2N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Das Hydrochlorid des zugehörigen Nitrils (s. u.) entsteht bei der Einw. von HCN auf eine konz. wäßr. Lösung von salzsaurem Diacetonamin; durch Erhitzen mit konz. Salzsäure wird daraus das Lactam $C_7H_{13}O_2N$ der α-Oxy-γ-amino-α.γ-dimethyl-n-valeriansäure (Syst. No. 3239) gebildet, welches man durch Kochen mit Barytwasser zu α-Oxy-γ-amino-α.γ-dimethyl-n-valeriansäure aufspaltet (HEINTZ, *A.* **189**, 232, 236; **192**, 329; vgl. WEIL, *A.* **232**, 208; **234**, 127). — Prismen (aus Wasser). F: 210° (W., *A.* **232**, 209). Ziemlich leicht löslich in kaltem und heißem Wasser, sehr wenig oder unlöslich in kaltem und heißem Alkohol und Äther (H., *A.* **192**, 335; W., *A.* **232**, 209). — Zerfällt beim Erhitzen in Wasser und ihr Lactam (H., *A.* **192**, 335; W., *A.* **232**, 209). — $CuC_7H_{13}O_3N + 2H_2O$. Grünblaue Prismen (aus Wasser). Sehr schwer löslich selbst in siedendem Wasser, leichter in Alkohol. Zersetzt sich bei 140—145° in CuO und das Lactam (H., *A.* **192**, 331). — $C_7H_{15}O_3N + HCl$. Krystalle (H., *A.* **192**, 336). — $2C_7H_{15}O_3N + H_2SO_4$. Prismen (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in absol. Alkohol (H., *A.* **192**, 336).

α-Oxy-γ-amino-α.γ-dimethyl-n-valeriansäure-nitril, Diacetonamin-cyanhydrin $C_7H_{14}ON_2 = H_2N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CN$. *B.* siehe oben bei der Säure. — $C_7H_{14}ON_2 + HCl$. Prismen (aus Wasser beim Eindunsten im Vakuum) (H., *A.* **189**, 233, 235). Unter teilweiser Zers. (Abspaltung von HCN) in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich; unlöslich in Äther (H., *A.* **189**, 235). Beim Kochen mit konz. Salzsäure entsteht das Lactam der α-Oxy-γ-amino-α.γ-dimethyl-n-valeriansäure (H., *A.* **189**, 236; **192**, 350; WEIL, *A.* **232**, 208).

7. Aminoderivat einer Octadecanolsäure $C_{18}H_{36}O_3$ mit unbekannter Hydroxylstellung.

10-Amino-octadecanol-(9)-säure-(1), ϑ-Oxy-ι-amino-stearinsäure $C_{18}H_{37}O_3N = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH(NH_2) \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$ oder **9-Amino-octadecanol-(10)-säure-(1), ι-Oxy-ϑ-amino-stearinsäure** $C_{18}H_{37}O_3N = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion des Produktes der Einwirkung von N_2O_4 auf Ölsäure durch Zink und Salzsäure (JEGOROW, Ж. **35**, 983; *C.* **1904** I, 260). — $C_{18}H_{37}O_3N + HCl$. Nädelchen. F: 143—144°.

8. Aminoderivat einer Dokosanolsäure $C_{22}H_{44}O_3$ mit unbekannter Hydroxylstellung.

14-Amino-dokosanol-(13)-säure-(1), μ-Oxy-ν-amino-behensäure $C_{22}H_{45}O_3N = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH(NH_2) \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2H$ oder **13-Amino-dokosanol-(14)-säure-(1), ν-Oxy-μ-amino-behensäure** $C_{22}H_{45}O_3N = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Natriumsalze der Glycidsäure $CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH \cdot CH \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2H$ (mit O-Brücke zwischen den beiden CH) (Syst. No. 2572) vom Schmelzpunkt 64° durch alkoh. Ammoniak bei 140° (WARMBRUNN, STUTZER, *B.* **36**, 3606). — Amorph. F: 86°. Leicht löslich in Eisessig, sehr wenig in Alkohol, unlöslich in Äther, Petroläther, Ligroin, Benzol.

2. Aminoderivat einer Oxy-carbonsäure mit 4 Sauerstoffatomen.

Aminoderivat der Pentandiol-(4.5)-säure $C_5H_{10}O_4 = HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

2-Amino-pentandiol-(4.5)-säure, γ.δ-Dioxy-α-amino-n-valeriansäure $C_5H_{11}O_4N = HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt δ-Bromphenoxy-α-amino-γ-valerolacton mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 100° und kocht das Reaktionsprodukt mit Wasser (E. FISCHER, KRÄMER, *B.* 41, 2737). — Krystallinisches Pulver (aus Wasser + Alkohol + Äther). Schmilzt zwischen 160° und 165°. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol. — $Cu(C_5H_{10}O_4N)_2$. Dunkelblaue sechseckige Blättchen (aus Wasser).

3. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

a) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_5$.

1. Aminoderivat der Butanoldisäure $C_4H_6O_5 = HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

3-Amino-butanol-(2)-disäuren, β-Oxy-α-amino-äthan-α.β-dicarbonsäuren, α-Oxy-α'-amino-bernsteinsäuren $C_4H_7O_5N = HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$.

a) α-Oxy-α'-amino-bernsteinsäure von SKRAUP $C_4H_7O_5N = HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Als Spaltungsprodukt bei der Hydrolyse des Caseins, neben anderen Verbindungen (SKRAUP, *B.* **37**, 1596; *H.* **42**, 285; *M.* **25**, 645). — Platten (aus Wasser). Schmilzt bei 305—320° (Zers.). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — $CuC_4H_5O_5N + 3^1/_2 H_2O$. Blaue Prismen. Wird bei 110° wasserfrei.

b) α-Oxy-α'-amino-bernsteinsäure von NEUBERG, SILBERMANN $C_4H_7O_5N = HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Mesodiaminobernsteinsäure, gelöst in verd. Schwefelsäure, und $^1/_2$ Mol.-Gew. Bariumnitrit (NEUBERG, SILBERMANN, *H.* **44**, 155). — Krystalle. F: 314° bis 318°. Geschmacklos. — $CuC_4H_5O_5N$. Tiefblaue Krystalle.

2. Aminoderivat der 2-Methyl-butanol-(2 oder 3)-disäure $C_5H_8O_5 = HO_2C \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ oder $HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$.

3-Amino-2-methyl-butanol-(2)-disäure, α-Oxy-α'-amino-α-methyl-bernsteinsäure, Aminocitramalsäure $C_5H_9O_5N = HO_2C \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ oder **2-Amino-2-methyl-butanol-(3)-disäure, α'-Oxy-α-amino-α-methyl-bernsteinsäure** $C_5H_9O_5N = HO_2C \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Man sättigt eine konz. Lösung von „Oxycitraconsäure" (Methyl-äthylenoxyd-α.β-dicarbonsäure; Syst. No. 2593) in wäßr. Ammoniak bei 0° mit Ammoniak, fügt konz. alkoh. Ammoniak bis zur Trübung hinzu und erhitzt 5 Stdn. auf 100° (MELIKOW, FELDMANN, *A.* **253**, 92). — Prismen (aus Wasser). 100 Tle. Wasser lösen bei 18° 31 Tle. Säure. Fast unlöslich in heißem Alkohol. Reagiert sauer. — $Ca(C_5H_8O_5N)_2$. Amorph. — $Ba(C_5H_8O_5N)_2$. Amorph. — $C_5H_9O_5N + HCl$. Prismen. F: 100° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol.

3. Aminoderivat einer Oxy-carbonsäure $C_8H_{14}O_5$ **unbekannter Konstitution.**

Oxyaminodicarbonsäure $C_8H_{15}O_5N$. *B.* Bei der Hydrolyse des Lebernucleoproteids mit wäßr. Schwefelsäure (WOHLGEMUTH, *B.* **37**, 4362; *H.* **44**, 537). — $CuC_8H_{13}O_5N$. Dunkelblau.

4. Aminoderivat einer Oxy-carbonsäure $C_{10}H_{18}O_5$ **unbekannter Konstitution.**

Oxydiaminodicarbonsäure $C_{10}H_{20}O_5N_2$. *B.* Bei der Hydrolyse des Lebernucleoproteids mittels wäßr. Schwefelsäure (WOHLGEMUTH, *B.* **37**, 4362; *H.* **44**, 537). — Weiße Plättchen. — $CuC_{10}H_{18}O_5N_2$.

Bis-carbanilsäurederivat $C_{24}H_{30}O_7N_4$. *B.* Aus der Oxydiaminodicarbonsäure (aus Lebernucleoproteid), gelöst in Natronlauge, durch Phenylisocyanat (W., *H.* **44**, 538). — Nadeln (aus Alkohol + Wasser). F: 206°.

b) Aminoderivat einer Oxy-carbonsäure $C_nH_{2n-4}O_5$.

Anhydroverbindung des β-Oxy-γ-dimethylamino-propylen-α.α-dicarbonsäure-äthylester-nitril-hydroxymethylats $C_{10}H_{16}O_3N_2$ = $(CH_3)_3N \cdot CH_2 \cdot C{:}C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (N und C über O verbunden) s. S. **526**.

4. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

a) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n}O_6$.

Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_6H_{12}O_6$.

1. ***Aminoderivate der Hexantetrol-(3.4.5.6)-säuren*** $C_6H_{12}O_6$ = $HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

2-Amino-hexantetrol-(3.4.5.6)-säuren, β.γ.δ.ε-Tetraoxy-α-amino-n-capronsäuren, Glykosaminsäuren (Glucosaminsäuren) $C_6H_{13}O_6N$ =

$$\text{I. } HO \cdot CH_2 \cdot \overset{H}{\underset{OH}{C}} - \overset{H}{\underset{OH}{C}} - \overset{OH}{\underset{H}{C}} - CH(NH_2) \cdot CO_2H \quad \text{und II. } HO \cdot CH_2 \cdot \overset{OH}{\underset{H}{C}} - \overset{OH}{\underset{H}{C}} - \overset{H}{\underset{OH}{C}} - CH(NH_2) \cdot CO_2H.$$

Zur Konfiguration vgl. E. FISCHER, LEUCHS, *B.* **35**, 3789.

a) ***Linksdrehende Form, d-Glykosaminsäure, Chitaminsäure*** (Konfiguration entsprechend Formel I). *B.* Durch mehrwöchiges Stehenlassen einer wäßr. Lösung von bromwasserstoffsaurem (E. FISCHER, TIEMANN, *B.* **27**, 142) oder salzsaurem (NEUBERG, WOLFF, NEIMANN, *B.* **35**, 4012) Glykosamin mit Brom. Man erwärmt d-Arabinosimin mit HCN in wäßr. Lösung $^1/_2$ Stde. auf 40° und behandelt das Reaktionsprodukt mit kalter konz. Salzsäure (E. FISCHER, LEUCHS, *B.* **36**, 27). — Glänzende Blättchen oder Nadeln (aus Wasser). Verkohlt oberhalb 250°, ohne zu schmelzen (E. F., T.). Sehr leicht löslich in siedendem Wasser, löslich in ca. 37 Tln. Wasser von 20° (E. F., L., *B.* **36**, 27); schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (E. F., T.). $[\alpha]_D^{18}$: —14,49—14,81° (in $2^1/_2$%iger Salzsäure; p = 8,84) (E. F., L., *B.* **36**, 27). — Läßt sich durch Behandlung mit Alkohol und HCl und darauffolgende Reduktion des sirupösen salzsauren Glykosaminsäure-lactons mit Natriumamalgam in d-Glykosamin überführen (E. F., L., *B.* **36**, 28). Mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht eine Oxy-α-amino-n-capronsäure (S. 520) (E. F., T.; NEU., WO., NEI.) und weiterhin partiell racemisierte α-Amino-n-capronsäure (NEU., WO., NEI.). Salpetrige Säure erzeugt Chitarsäure $C_6H_{10}O_6$ (Syst. No. 2616) (E. F., T.). — Schmeckt süß (NEU., WO., NEI.). — $Cu(C_6H_{12}O_6N)_2$. Blaue Krystallmasse (E. F., T.). — Silbersalz. Weiße Nadeln. Zersetzt sich in wäßr. Lösung beim Erhitzen (E. F., T.). — $C_6H_{13}O_6N + HBr$. Krystalle (aus Alkohol + Äther) (E. F., T.).

Verbindung $C_{10}H_{11}O_5N$. *B.* Aus d-Glykosaminsäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (NEUBERG, WOLFF, NEIMANN, *B.* **35**, 4014). — Prismen (aus Wasser oder 50%igem Alkohol). F: 125°. Löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform.

Pentaacetyl-[d-glykosaminsäure]-nitril $C_{16}H_{22}O_9N_2$ = $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH(O \cdot CO \cdot CH_3)]_3 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CN$. *B.* Durch Erhitzen von salzsaurem [d-Glykosamin]-oxim mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (NEU., W., NEI., *B.* **35**, 4017). — Prismen (aus Äther, Alkohol oder Wasser). F: 118—119° (korr.); unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, sehr leicht in Chloroform (NEU., W., NEI.). — Spaltet beim Kochen mit Alkali Blausäure ab (NEU., W., NEI.). Färbt sich mit EHRLICHS Dimethylaminobenzaldehyd-Reagens nach Behandlung mit Ätzalkali rot (ORGLER, NEUBERG, *H.* **37**, 425).

b) ***Rechtsdrehende Form, l-Glykosaminsäure*** (Konfiguration entsprechend Formel II). *B.* Durch halbstdg. Erwärmen von l-Arabinosimin mit wäßriger Blausäure auf 40° und Behandlung des Reaktionsproduktes mit konz. Salzsäure (E. FISCHER, LEUCHS,

B. **35**, 3802). — Tafeln oder Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 250°, ohne zu schmelzen. Löst sich bei 20° in 34 Tln. Wasser. $[\alpha]_D^{18}$ (Enddrehung): + 14,31° (0,3961 g in 4,095 g $3^1/_2$%iger Salzsäure).

c) ***Inaktive Form, dl-Glykosaminsäure*** (Konfiguration entsprechend Formel I + II, S. 522). *B.* Aus d- und l-Glykosaminsäure in siedendem Wasser (E. FISCHER, LEUCHS, *B.* **35**, 3804). — Dünne Prismen (aus Wasser). Löslich in 574 Tln. Wasser von 20°.

2. ***Aminoderivat einer Oxycarbonsäure*** $C_6H_{12}O_6$ ***von unbekannter Konstitution.***

Tetraoxy-amino-capronsäure (?) $C_6H_{13}O_6N$. *B.* Aus Chondroitinschwefelsäure durch Barytwasser bei 40° (ORGLER, NEUBERG, *H.* **37**, 418). — Farbloser, nicht süß schmeckender Sirup (aus Wasser). Schwach rechtsdrehend. — Reduziert nicht und gibt nicht die Farbenreaktionen der Zucker. — $Cu(C_6H_{12}O_6N)_2$. Lasurblaue Nadeln. — $Cd(C_6H_{12}O_6N)_2$. Kleine Prismen (aus Wasser + Alkohol).

b) Aminoderivat einer Oxy-carbonsäure $C_nH_{2n-2}O_6$.

Aminoderivat einer Oxy-carbonsäure $C_8H_{14}O_6$ von unbekannter Konstitution.

Dioxydiaminodicarbonsäure $C_8H_{16}O_6N_2$ („Dioxydiaminokorksäure"). *B.* Als Spaltungsprodukt bei der Hydrolyse des Caseins, neben anderen Verbindungen (SKRAUP, *B.* **37**, 1597; *H.* **42**, 294; *M.* **25**, 653). — Viereckige Blätter. Färbt sich gegen 215° braun, sintert bei 245°, schmilzt bei 248—249° unter Zers. — $CuC_8H_{14}O_6N_2$ (bei 115°).

5. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren mit 7 Sauerstoffatomen.

Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n}O_7$.

Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_7H_{14}O_7$.

1. ***Aminoderivate der Heptanpentol-(2.4.5.6.7)-säure*** $C_7H_{14}O_7$ = $HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

3-Amino-heptanpentol-(2.4.5.6.7)-säuren, $\alpha.\gamma.\delta.\varepsilon.\zeta$-**Pentaoxy-**$\beta$-**amino-önanthsäuren** („β-Amino-d-glykoheptonsäuren") $C_7H_{15}O_7N$ =

$$HO\cdot CH_2\cdot \overset{H}{\underset{OH}{C}} - \overset{H}{\underset{OH}{C}} - \overset{OH}{\underset{H}{C}} - CH(NH_2)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H.$$

a) α-Form. *B.* Entsteht neben geringeren Mengen der diastereoisomeren β-Form (s. u.) zunächst in Form der Nitrile aus salzsaurem Glykosamin und Ammoniumcyanid oder aus schwefelsaurem Glykosamin und Bariumcyanid; man bewirkt durch wiederholtes Eindampfen mit Wasser die Verseifung der Nitrile zu den Säuren und trennt diese durch Behandeln der Kupfersalze mit warmem Wasser, wobei das Salz der β-Säure zurückbleibt (NEUBERG, WOLFF, NEIMANN, *B.* **35**, 4018; NEUBERG, WOLFF, *B.* **36**, 618). — Sirup (aus Wasser) von deutlich süßem Geschmack; zeigt keine wahrnehmbare Drehung (NEU., W.). — Durch Oxydation mit roter rauchender Salpetersäure entsteht eine Pentaoxypimelinsäure (NEU., W.). Kochen mit Barytwasser bewirkt Zers. unter NH_3-Abspaltung (NEU., W.). Mit Benzoylchlorid und Natronlauge entsteht eine Benzoylverbindung, die bei 85° sintert und bei 101—110° schmilzt (NEU., W., NEI.). — $CuC_7H_{13}O_7N$. Schwach blaues oder grünes Pulver (bei 110°) (NEU., W., NEI.). Leicht löslich in warmem Wasser (NEU., W.).

b) β-Form. *B.* siehe bei der α-Form. — Amorphes Glas (aus Wasser). $[\alpha]_D$: + 1° 34′ (in 5%iger Lösung bei Zimmertemperatur) (NEU., W.). Schmeckt weniger süß als die α-Säure (NEU., W.). Entwickelt beim Kochen mit Barytwasser NH_3 (NEU., W.). — $CuC_7H_{13}O_7N$.

Langgestreckte Prismen (aus sehr viel heißem Wasser bei langsamer Abkühlung) oder blaugrünes Krystallpulver. Sehr wenig löslich in Wasser (NEU., W.).

2. ***Aminoderivat der Heptanpentol-(3.4.5.6.7)-säure*** $C_7H_{14}O_7$ = HO·CH_2·CH(OH)·CH(OH)·CH(OH)·CH(OH)·CH_2·CO_2H.

2-Amino-heptanpentol-(3.4.5.6.7)-säure, *β.γ.δ.ε.ζ*-**Pentaoxy-*α*-amino-önanthsäure, d-Galaheptosaminsäure** $C_7H_{15}O_7N$ = HO·CH_2·C(H)(OH) — C(OH)(H) — C(OH)(H) — C(H)(OH) — CH(NH_2)·CO_2H.

B. Aus Galaktosimin-Ammoniak (Bd. I, S. 917, Z. 8 v. o.) durch Einw. von Blausäure und nachfolgende Behandlung mit Salzsäure (E. FISCHER, LEUCHS, *B.* **35**, 3801). — Rechtwinklige Tafeln oder Prismen (aus Wasser) mit 1 Mol. H_2O, das bei 130° entweicht. Bräunt sich von 210° an und schmilzt gegen 240° unter Gasentwicklung. Löslich in 962 Tln. Wasser von 20°, in ca. 30 Tln. kochendem Wasser; unlöslich in Alkohol und Äther. Leicht löslich in Natronlauge und überschüssigem Ammoniak, sowie in 5%iger Salzsäure. $[\alpha]_D^{20}$: +11,23° (1, 2967 g wasserfreie Subst. in 13,513 g 15%iger Salzsäure). — $Cu(C_7H_{14}O_7N)_2 + 2H_2O$. Hellblaue feinkörnige Masse. Wird bei 130° wasserfrei. Löslich in ca. 800 Tln. heißem Wasser.

I. Amino-oxo-carbonsäuren.

1. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_3$.

1 Aminoderivat der Propanonsäure $C_3H_4O_3$ = CH_3·CO·CO_2H.

α-[Carbäthoxy-imino]-β-[S-äthyl-isothioureido]-propionsäure bezw. **α-[Carbäthoxy-amino]-β-[S-äthyl-isothioureido]-acrylsäure** $C_9H_{15}O_4N_3S$ = HN:C(S·C_2H_5)·NH·CH_2·C(:N·CO_2·C_2H_5)·CO_2H bezw. HN:C(S·C_2H_5)·NH·CH:C(NH·CO_2·C_2H_5)·CO_2H. *B.* Man kondensiert Ameisensäureäthylester mit Carbäthoxyamino-essigsäureäthylester in heißem Benzol in Gegenwart von Natrium, löst das hierbei erhaltene Natriumsalz des Carbäthoxyamino-formyl-essigesters in Wasser, gibt eine Lösung von S-Äthyl-isothioharnstoff, die man aus bromwasserstoffsaurem S-Äthyl-isothioharnstoff und KOH erhält, hinzu und neutralisiert mit Essigsäure (JOHNSON, *Am.* **34**, 198). — Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 259°. — Gibt beim Lösen in heißem Essigsäureanhydrid 2-Äthylmercapto-4-oxo-5-[carbäthoxy-imino]-pyrimidintetrahydrid. Mit wäßr. Natronlauge entsteht 2-Äthylmercapto-4-oxo-5-[carboxy-imino]-pyrimidintetrahydrid bezw. 2-Äthylmercapto-4-oxo-5-imino-pyrimidintetrahydrid (Syst. No. 3636).

2. Aminoderivat der Butanon-(3)-säure-(1) $C_4H_6O_3$ = CH_3·CO·CH_2·CO_2H.

2-Amino-butanon-(3)-säure-(1)-äthylester, β-Oxo-α-amino-propan-α-carbonsäureäthylester, α-Amino-acetessigsäure-äthylester $C_6H_{11}O_3N$ = CH_3·CO·CH(NH_2)·CO_2·C_2H_5. *B.* Man löst 12 g α-Isonitroso-acetessigester in einer Lösung von 36 g krystallisiertem $SnCl_2$ in 60 ccm rauchender Salzsäure unter Kühlung, fügt metallisches Zinn hinzu, erhitzt 10 Minuten lang auf 100°, leitet H_2S ein, filtriert, verdunstet das Filtrat im Vakuum bei 40—50°, löst in Alkohol und fällt mit Äther das Hydrochlorid (GABRIEL, POSNER, *B.* **27**, 1141). — Beim Versetzen der Lösung des Hydrochlorids mit Alkalien bildet sich 3.6-Dimethyl-pyrazin-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester (Syst. No. 3668) (G., P.). Beim Kochen mit Kupfersulfat und Kalilauge entsteht 2.5-Dimethyl-pyrazin (Syst. No. 3469) (G., P.). Durch Einw. von salpetriger Säure entsteht neben anderen Produkten das Anhydrid des α-Diazo-acetessigesters (Syst. No. 4585) (WOLFF, *A.* **325**, 135). Mit Phenylhydrazin entsteht 4-Benzolazo-3-methyl-1-phenyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3588) (G., P.). KCNO erzeugt 5-Methyl-imidazolon-(2)-carbonsäure-(4)-äthylester (Syst. No. 3696); analog wirkt KCNS (G., P.). — $C_6H_{11}O_3N + HCl$. Hygroskopische Nadeln (aus Alkohol + Äther). Schmilzt bei 95° (unter stürmischer Zersetzung). Äußerst löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (G., P.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

3. Aminoderivat einer Oxo-carbonsäure $C_6H_{10}O_3$ ungewisser Konstitution.

6-Amino-hexanon-(2)-säure, *α*-Oxo-*ε*-amino-n-capronsäure $C_6H_{11}O_3N = H_2N\cdot CH_2\cdot[CH_2]_3\cdot CO\cdot CO_2H$ oder **5-Amino-hexanal-(6)-säure**, *ε*-Oxo-*δ*-amino-n-capronsäure $C_6H_{11}O_3N = OHC\cdot CH(NH_2)\cdot[CH_2]_3\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht in geringer Menge neben *α*-Pipecolin-N-oxyd beim Stehen von *α*-Pipecolin (Syst. No. 3040) mit 3 %igem Wasserstoffsuperoxyd WOLFFENSTEIN, *B.* **26**, 2995). — Nädelchen (aus Alkohol + Aceton). F: 103,5°.

4. Aminoderivat der 2-Methyl-hexanon-(5)-säure-(1) $C_7H_{12}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

Semicarbazon des *δ*-Oxo-*α*-amino-*α*-methyl-n-capronsäure-nitrils $C_8H_{15}ON_5 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(NH_2)\cdot CN$. *B.* Man behandelt Acetonylaceton unter Kühlung mit KCN und NH_4Cl in Wasser und setzt das entstandene Gemisch des Aminoketons $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(NH_2)\cdot CN$ und des Nitrils der *α.α'*-Dimethyl-pyrrolin-*α*-carbonsäure mit salzsaurem Semicarbazid um (ZELINSKY, SCHLESINGER, *B.* **40**, 2887). — Krystalle (aus heißem Wasser). Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

b) Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_3$.

1. Aminoderivat des 2-Methylsäure-buten-(1)-ons-(3) $C_5H_6O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C(:CH_2)\cdot CO_2H$.

α-Aminomethylen-acetessigsäure $C_5H_7O_3N = CH_3\cdot CO\cdot C(:CH\cdot NH_2)\cdot CO_2H$ bezw. ihre Ester usw. sind desmotrop mit *α*-Iminomethyl-acetessigsäure $CH_3\cdot CO\cdot CH(CH:NH)\cdot CO_2H$ bezw. deren Estern usw., Bd. III, S. 749, 750.

2. Aminoderivat des 3-Methylsäure-penten-(2)-ons-(4) $C_6H_8O_3 = CH_3\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

β-Amino-α-[chloracetyl]-crotonsäure-äthylester $C_8H_{12}O_3NCl = CH_3\cdot C(NH_2):C(CO\cdot CH_2Cl)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ und sein N-[Chloracetyl]-Derivat sind desmotrop mit *β*-Imino-*α*-[chloracetyl]-buttersäure-äthylester $CH_3\cdot C(:NH)\cdot CH(CO\cdot CH_2Cl)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ und dessen N-[Chloracetyl]-Derivat, Bd. III, S. 753, Z. 6 und 16 v. o.

2. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Aminoderivat einer Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-4}O_4$.

Aminoderivat des 3-Methylsäure-octandions-(2.7) $C_9H_{14}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

β.γ-Diamino-α.δ-diacetyl-n-valeriansäure-äthylester $C_{11}H_{20}O_4N_2 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CH(NH_2)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Reduktion von „*α*-Dicyanbisacetessigester" (Bd. III, S. 862) mit 3 %igem Natriumamalgam und Wasser in Gegenwart von Quecksilber (W. TRAUBE, BRAUMANN, *A.* **332**, 138). — Nädelchen (aus Wasser durch Alkohol). F: 35°. Leicht löslich in verd. Säuren. Wird durch Säuren oder Alkalien zersetzt.

b) Aminoderivat einer Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-6}O_4$.

Aminoderivat der 3-Äthylon-penten-(2)-on-(4)-säure-(1) $C_7H_8O_4 = (CH_3\cdot CO)_2C:CH\cdot CO_2H$.

α-Amino-β.β-diacetyl-acrylsäure-nitril $C_7H_8O_2N_2 = (CH_3\cdot CO)_2C:C(NH_2)\cdot CN$ ist desmotrop mit Diacetylbrenztraubensäure-monoimidnitril $(CH_3\cdot CO)_2CH\cdot C(:NH)\cdot CN$, Bd. III, S. 827, Z. 26 v. o.

3. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

a) Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_5$.

1. Aminoderivate der 2-Methylsäure-butanon-(3)-säure-(1) $C_5H_6O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2H)_2$.

β-Oxo-γ-dimethylamino-propan-α.α-dicarbonsäure-äthylester-nitril, [Dimethylamino-acetyl]-malonsäure-äthylester-nitril, [Dimethylamino-acetyl]-cyanessigsäure-äthylester, γ-Dimethylamino-α-cyan-acetessigsäure-äthylester $C_9H_{14}O_3N_2 = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chloracetyl-cyanessigsäure-äthylester mit 33%iger wäßr. Dimethylaminlösung und Natronlauge (BENARY, *B.* **41**, 2409). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 208—209° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, Eisessig, schwer in Alkohol, sehr wenig in Äther, Benzol, Chloroform. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Wärme. Wird durch Eisenchlorid rot gefärbt. — $Cu(C_9H_{13}O_3N_2)_2$. Violettes Pulver. Zersetzt sich bei 226—227°. — Hydrochlorid. Nadeln (aus HCl-haltigem Alkohol). F: 143—144°.

Anhydroverbindung des [Dimethylamino-acetyl]-cyanessigsäure-äthylester-hydroxymethylats $C_{10}H_{16}O_3N_2 = (CH_3)_3N \cdot CH_2 \cdot C{:}C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (N und C über O verbunden). *B.* Aus Chloracetyl-cyanessigsäure-äthylester mit 33%iger wäßr. Trimethylaminlösung und Natronlauge (B., *B.* **41**, 2410). — Sechsseitige Plättchen (aus wenig heißem Wasser). F: 205—206° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, schwer in allen organischen Mitteln außer Eisessig. Wird nicht durch kalte Natronlauge angegriffen. Ist nur sehr schwach basisch. Die wäßr. Lösung reagiert neutral. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Wärme. Wird durch Eisenchlorid rot gefärbt. Schmeckt stark bitter.

β-Oxo-γ-äthylamino-propan-α.α-dicarbonsäure-äthylester-nitril, [Äthylamino-acetyl]-malonsäure-äthylester-nitril, [Äthylamino-acetyl]-cyanessigsäure-äthylester, γ-Äthylamino-α-cyan-acetessigsäure-äthylester $C_9H_{14}O_3N_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chloracetyl-cyanessigsäure-äthylester und wäßr. 33%iger Äthylaminlösung in Gegenwart von NaOH, neben 2.4-Dioxo-1-äthyl-3-cyan-pyrrolidin (B., *B.* **41**, 2407). — Nadeln (aus absol. Alkohol und aus Wasser). Beginnt bei 215°, sich unter Bräunung zu zersetzen, schmilzt völlig bei 225°. Schwer löslich in Äther, Benzol, Alkohol, Chloroform, kaltem Wasser. Reduziert in der Wärme FEHLINGsche und ammoniakalische Silberlösung. Wird durch Eisenchlorid rot gefärbt. — $C_9H_{14}O_3N_2 + HCl$. Nädelchen (aus Alkohol). Zersetzt sich lebhaft bei 173—174°. Leicht löslich in Wasser.

2. Aminoderivat der 2-Methyl-pentanon-(4)-disäure $C_6H_8O_5 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$.

2-Amino-2-methyl-pentanon-(4)-disäure, α-Oxo-γ-amino-butan-α.γ-dicarbonsäure $C_6H_9O_5N = HO_2C \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Beim Stehen einer wäßr. Lösung von brenztraubensaurem Ammonium an der Luft (DE JONG, *R.* **23**, 136). — Wird durch Kochen mit Ammoniak in brenztraubensaures Ammonium zurückverwandelt.

b) Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_5$.

1. Aminoderivat der 2-Methylsäure-buten-(2)-al-(4)-säure $C_5H_4O_5 = OHC \cdot CH{:}C(CO_2H)_2$.

γ-Oximino-β-amino-α-cyan-crotonsäure-äthylester $C_7H_9O_3N_3 = HO \cdot N{:}CH \cdot C(NH_2){:}C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ ist desmotrop mit β-Imino-γ-oximino-α-cyan-buttersäure-äthylester $HO \cdot N{:}CH \cdot C({:}NH) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, Bd. III, S. 834.

2. Aminoderivat der 3-Methylsäure-penten-(2)-on-(4)-säure-(1) $C_6H_6O_5 = HO_2C \cdot CH{:}C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

Amino-acetyl-fumar (bezw. malein)säure-äthylester-amid $C_8H_{12}O_4N_2 = H_2N \cdot CO \cdot C(NH_2){:}C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ ist desmotrop mit α'-Imino-α-acetyl-bernsteinsäure-äthylester-amid $H_2N \cdot CO \cdot C({:}NH) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, Bd. III, S. 836.

Amino-acetyl-fumar (bezw. malein)säure-äthylester-nitril $C_8H_{10}O_3N_2$ = $NC\cdot C(NH_2):C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ ist desmotrop mit α'-Imino-α-acetyl-bernsteinsäure-äthylester-nitril $NC\cdot C(:NH)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, Bd. III, S. 836.

3. Aminoderivat des 3.4-Dimethylsäure-hexen-(2)-ons-(5) $C_8H_{10}O_5$ = $HO_2C\cdot C(:CH\cdot CH_3)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

α-[α-Amino-äthyliden]-α'-acetyl-bernsteinsäure-diäthylester $C_{12}H_{19}O_5N$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C[:C(NH_2)\cdot CH_3]\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ ist desmotrop mit Diacetbernsteinsäure-diäthylester-monoimid $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH[C(:NH)\cdot CH_3]\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, Bd. III, S. 843.

4. Aminoderivat des 4-Methyl-3.5-dimethylsäure-hepten-(2)-ons-(6) $C_{10}H_{14}O_5$ = $CH_3\cdot CH:C(CO_2H)\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO_2H).CO\cdot CH_3$.

β-Methyl-α-[α-methylamino-äthyliden]-α'-acetyl-glutarsäure-diäthylester bezw. β-Methyl-α-[α-methylimino-äthyl]-α'-acetyl-glutarsäure-diäthylester $C_{15}H_{25}O_5N$ = $CH_3\cdot C(NH\cdot CH_3):C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot C(:N\cdot CH_3)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ s. S. 82.

4. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{10}O_6$.

1. ***Aminoderivat des 3.6-Dimethylsäure-octadien-(3.5)-dions-(2.7)*** $C_{10}H_{10}O_6$ = $HO_2C\cdot C(CO\cdot CH_3):CH\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

β.β'-Diamino-α.α'-diacetyl-muconsäure $C_{10}H_{12}O_6N_2$ = $HO_2C\cdot C(CO\cdot CH_3):C(NH_2)\cdot C(NH_2):C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ bezw. ihr Diäthylester sind desmotrop mit β.β'-Diimino-α.α'-diacetyl-adipinsäure $HO_2C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot C(:NH)\cdot C(:NH)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ bezw. deren Diäthylester, Bd. III, S. 862.

2. ***Aminoderivat der 5-Äthylon-2-methylsäure-heptadien-(2.4)-on-(6)-säure-(1)*** $C_{10}H_{10}O_6$ = $(CH_3\cdot CO)_2C:CH\cdot CH:C(CO_2H)_2$.

Verbindung $C_{14}H_{20}O_6N_2$ = $(CH_3\cdot CO)_2C:C(NH_2)\cdot C(NH_2):C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ ist desmotrop mit β.γ-Diimino-δ.δ-diacetyl-α-carbäthoxy-n-valeriansäure-äthylester $(CH_3\cdot CO)_2CH\cdot C(:NH)\cdot C(:NH)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$, Bd. III, S. 862.

5. Aminoderivat einer Oxo-carbonsäure mit 7 Sauerstoffatomen.

Aminoderivat der 2.5-Dimethylsäure-heptadien-(2.4)-on-(6)-säure-(1) $C_9H_8O_7$ = $CH_3\cdot CO\cdot C(CO_2H):CH\cdot CH:C(CO_2H)_2$.

Verbindung $C_9H_{10}O_7N_2$ = $CH_3\cdot CO\cdot C(CO_2H):C(NH_2)\cdot C(NH_2):C(CO_2H)_2$ bezw. ihre Di- und Triäthylester sind desmotrop mit β.β'-Diimino-α-acetyl-α'-carboxy-adipinsäure $CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2H)\cdot C(:NH)\cdot C(:NH)\cdot CH(CO_2H)_2$ bezw. deren Di- und Triäthylestern, Bd. III, S. 864.

6. Aminoderivat einer Oxo-carbonsäure mit 9 Sauerstoffatomen.

Aminoderivat der 2.5-Dimethyl-2.5-dimethylsäure-hexanon-(3)-disäure $C_{10}H_{12}O_9$ = $(HO_2C)_2C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$.

β-Imino-β'-amino-α.α'-dimethyl-α.α'-dicarboxy-adipinsäure-monoäthylester $C_{12}H_{18}O_8N_2$ = $(HO_2C)(C_2H_5\cdot O_2C)C(CH_3)\cdot CH(NH_2)\cdot C(:NH)\cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$ oder $(HO_2C)(C_2H_5\cdot O_2C)C(CH_3)\cdot C(:NH)\cdot CH(NH_2)\cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Durch Reduktion des *β.β'*-Diimino-*α.α'*-dimethyl-*α.α'*-dicarboxy-adipinsäure-diäthylester-dilactams mit Natriumamalgam (W. TRAUBE, *B.* **35**, 4127). — Nadeln (aus Wasser). F: 139—140° (Gasentwicklung). Schwer löslich in Alkohol und kaltem, leichter in heißem Wasser. Leicht löslich in Alkalien. — Geht bei längerem Erhitzen unter Abspaltung von je 1 Mol. H_2O und CO_2 in die Verbindung $C_{11}H_{16}O_5N_2$ (s. u.) über.

Verbindung $C_{11}H_{16}O_5N_2$. *B.* Durch längeres Erhitzen des *β*-Imino-*β'*-amino-*α.α'*-dimethyl-*α.α'*-dicarboxy-adipinsäure-monoäthylesters über den Schmelzpunkt (W. T., *B.* **35**, 4127). — Prismen (aus Wasser). F: 199°. Schwer löslich in kaltem, leicht in warmem Alkohol und Wasser.

K. Amino-sulfonsäuren.

1. Aminoderivate der Monosulfonsäuren.

Aminoderivate der Monosulfonsäuren $C_nH_{2n+2}O_3S$.

1. Aminoderivat der Äthansulfonsäure $C_2H_6O_3S = CH_3\cdot CH_2\cdot SO_3H$.

2-Amino-äthan-sulfonsäure-(1), β-Amino-äthan-α-sulfonsäure, Taurin $C_2H_7O_3NS$ = $H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_3H$ bezw. $H_3N\cdot CH_2\cdot CH_2$
O——SO₂ (ring: H_3N and CH_2 linked via O—SO_2).

V. Eine Verbindung aus Taurin und Cholalsäure, die Taurocholsäure (Syst. No. 4870), bildet einen Hauptbestandteil der Ochsengalle (vgl. TIEDEMANN, GMELIN, *Ann. d. Physik* **9**, 327; STRECKER, *A.* **67**, 34). Taurin findet sich auch: im Ochsenlungensaft (CLOETTA, *J. pr.* [1] **66**, 216); im Fleischextrakt (MICKO, *C.* **1908** I, 1944; *H.* **56**, 186); im Blute des Haifisches, in Leber, Milz und Nieren des Rochens (STÄDELER, FRERICHS, *J. pr.* [1] **73**, 52); in den Muskeln (VALENCIENNES, FRÉMY, *C. r.* **41**, 740; HENZE, *H.* **43**, 479; KELLY, *B. Ph. P.* **5**, 380; MENDEL, *B. Ph. P.* **5**, 582), im BOJANUSschen Organ (KELLY, *B. Ph. P.* **5**, 380) und in den hinteren Speicheldrüsen von Mollusken (HENZE, *C.* **1906** I, 1443).

B. Beim Erhitzen des Ammoniumsalzes oder Silbersalzes der *β*-Chlor-äthan-*α*-sulfonsäure $CH_2Cl\cdot CH_2\cdot SO_3H$ mit Ammoniak auf 100° in geschlossenem Rohr (KOLBE, *A.* **122**, 42, 44). Beim Erhitzen von Cysteinsäure $HO_3S\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ mit Wasser im Druckrohr auf 235—240° (FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **3**, 38). Beim Behandeln einer wäßr. Lösung von Äthylenimin $HN\cdot CH_2\cdot CH_2$ (ringförmig; Syst. No 3035) mit SO_2 (GABRIEL, *B.* **21**, 2667). Bei der Oxydation von 2-Mercapto-thiazolin (Syst. No. 4271) mit Bromwasser (GABRIEL, *B.* **22**, 1153). Aus Taurocholsäure (Syst. No. 4870) durch Kochen mit Salzsäure, Barytwasser oder Natronlauge (DEMARÇAY, *A.* **27**, 273, 283; STRECKER, *A.* **65**, 132; **67**, 32; HAMMARSTEN, *H.* **43**, 142), daher auch durch Kochen der Galle der Ochsen und anderer Tiere mit Salzsäure (vgl. TIEDEMANN, GMELIN, *Ann. d. Physik* **9**, 327; DEMARÇAY, *A.* **27**, 287; PELOUZE, DUMAS, *A.* **27**, 292; REDTENBACHER, *A.* **57**, 170; STRECKER, *A.* **70**, 172) oder verd. Schwefelsäure (PIETTRE, *C. r.* **148**, 1780). — Bei der Fäulnis der Ochsengalle (v. GORUP-BESANEZ, *A.* **59**, 132; STR., *A.* **67**, 51). Über Bildung von Taurin aus Cystin (S. 507) im tierischen Organismus vgl.: FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **3**, 45; v. BERGMANN, *B. Ph. P.* **4**, 192; WOHLGEMUTH, *H.* **40**, 99.

Darst. aus Rindergalle: Man kocht 5 Tle. Rindergalle mit 1 Tl. konz. Salzsäure (D: 1,19) mehrere Stunden, bis die sich ausscheidenden harzigen Produkte (Dyslysine, Syst. No. 4866) spröde werden, läßt erkalten, gießt die klare Flüssigkeit ab, engt sie stark ein, filtriert noch warm von auskrystallisiertem Chlornatrium, dampft das Filtrat mit Tierkohle auf ein kleines Volumen ein, befreit von Salzsäure mittels durchgeleiteten Wasserdampfs und dampft das Filtrat (eventuell nach Behandlung mit Bleicarbonat und Entfernung des Chlorbleis) zur Trockne ein; man extrahiert das salzsaure Glycin mit 5% Salzsäure enthaltendem Alkohol, löst den Rückstand in 5%iger Salzsäure, fällt das Taurin mit der 10-fachen Menge absol. Alkohols und reinigt durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser (TAUBER, *B. Ph. P.* **4**, 324).

Große Säulen. Monoklin prismatisch (KOPP; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 125). Der Schmelzpunkt liegt so hoch, daß er mit dem Quecksilberthermometer nicht bestimmt werden kann

(DITTRICH, *J. pr.* [2] **18**, 77). Löslich in 15,5 Tln. Wasser bei 12° (TIEDEMANN, GMELIN, *Ann. d. Physik* **9**, 329). 100 Tle. 95%iger Alkohol lösen bei 17° 0,004 Tle. Taurin (STUTZER, *Fr.* **31**, 503). Unlöslich in absol. Alkohol (TIE., GM.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 382,2 Cal., bei konstantem Druck: 382,9 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [6] **28**, 137). Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 332). — Taurin reagiert in sehr verd. Lösung neutral (BE., *C. r.* **132**, 1381), in konz. Lösungen deutlich sauer (H. SCHIFF, *A.* **319**, 64); in Gegenwart von Formaldehyd fungiert Taurin als einbasische Säure (H. SCH.). Verhalten gegen Indicatoren: BE., *C. r.* **132**, 1381. Taurin bildet Salze mit Basen (KOLBE, *A.* **122**, 36), jedoch in kaum merklichem Betrage mit Säuren (STRECKER, *A.* **67**, 35; WINKELBLECH, *Ph. Ch.* **36**, 561).

Taurin kann ohne Zersetzung mit konz. Säuren gekocht werden (TIE., GM., *Ann. d. Physik* **9**, 328). Salpetrige Säure führt es in Isäthionsäure $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_3H$ über (GIBBS, *J.* **1858**, 550). Dampft man Taurin mit Kalilauge zur Trockne ein, so entwickelt sich Ammoniak, der Rückstand gibt mit verd. Schwefelsäure SO_2 und liefert bei der Destillation SO_2 und Essigsäure (REDTENBACHER, *A.* **65**, 38). Beim Erhitzen von Taurin mit Barytwasser auf 220° entsteht Diäthylamin-$\beta.\beta'$-disulfonsäure (S. 531) (SALKOWSKI, *B.* **7**, 117). — Taurin läßt sich nicht verestern (TAUBER, *B. Ph. P.* **4**, 327). Beim Stehenlassen einer Mischung von Taurin, methylalkoholischem Kali und Methyljodid entsteht Taurobetain (S. 530) (BRIEGER, *H.* **7**, 36). Bindung von CO_2 durch Taurin in Gegenwart von Kalkmilch: LIEBERMANN, *H.* **58**, 87. Taurin gibt mit Kaliumcyanat in wäßr. Lösung (SALKOWSKI, *B.* **6**, 1192) oder beim Kochen mit Harnstoff und Barytwasser (LIPPICH, *B.* **41**, 2968) β-Ureido-äthan-α-sulfonsäure (S. 530). Aus Phenylisocyanat und einer Lösung von Taurinnatrium erhält man β-Phenylureido-äthan-α-sulfonsäure $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_3H$ (Syst. No. 1628) (PAAL, ZITELMANN, *B.* **36**, 3343). Beim Erhitzen von Taurin mit Cyanamid und wenig Wasser auf 100—120° entsteht β-Guanidino-äthan-α-sulfonsäure (S. 530) (ENGEL, *B.* **8**, 1597; DITTRICH, *J. pr.* [2] **18**, 76). Beim Verschmelzen von Taurin mit Benzoesäureanhydrid entsteht eine Verbindung $C_{15}H_{20}ON_2S_2$ (Syst. No. 906), mit Phthalsäureanhydrid eine Verbindung $C_{25}H_{29}O_{16}N_3S_2$ (?) (Syst. No. 2479) (TAUBER, *B. Ph. P.* **4**, 325). Beim Erhitzen von Taurinkalium mit Phthalsäureanhydrid auf 160° erhält man das Kaliumsalz des Phthalyltaurins $C_6H_4(CO)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_3H$ (Syst. No. 3217) (PELLIZZARI, MATTEUCCI, *Soc.* **54**, 1303; *A.* **248**, 159; *G.* **18**, 325). Beim Erhitzen von Taurin mit cholsaurem Natrium (Syst. No. 4866) auf 265° entsteht eine der Taurocholsäure ähnliche Substanz (vielleicht Taurocholsäure ?) (TAUBER, *B. Ph. P.* **4**, 328). Durch Einw. von Cholsäureazid auf Taurin in alkal. Lösung entsteht Taurocholsäure (Syst. No. 4870) (BONDI, MÜLLER, *H.* **47**, 505). — Verhalten des Taurins im tierischen Organismus: SALKOWSKI, *B.* **5**, 637; **6**, 744; CECH, *B.* **10**, 1461).

Zum Nachweis und zur Isolierung des Taurins ist sein Mercurisalz geeignet (LANG, *B.* **9**, 853); man versetzt zweckmäßig die Lösung von Taurin und Quecksilberchlorid vorsichtig mit (nicht überschüssigem) Barytwasser (KUTSCHER, *H.* **38**, 120 Anm.). — Trennung des Taurins von Glycin: HAMMARSTEN, *H.* **32**, 456.

Salze. $NaC_2H_6O_3NS$. Sehr zerfließliche Krystallmasse (LANG, *Bl.* [2] **25**, 181). — $AgC_2H_6O_3NS$. Tafeln. Ziemlich löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol (L.). — $Ca(C_2H_6O_3NS)_2$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (L.). — $Cd(C_2H_6O_3NS)_2$. Krystallpulver. Zieht CO_2 an (L.). — $Hg(C_2H_6O_3NS)_2$. Pulver. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heißem (L.). — $Hg(C_2H_6O_3NS)_2 + HgO$ (ENGEL, *Bl.* [2] **23**, 534; *B.* **8**, 830). — $Pb(C_2H_6O_3NS)_2$. In Wasser äußerst leicht lösliche Nadeln. Zieht CO_2 an (L.). — $2\,Pb(C_2H_6O_3NS)_2 + Pb(OH)_2$. Mikroskopische Prismen (L.).

Inneres Anhydrid der β-Amino-äthan-α-sulfonsäure $C_2H_5O_2NS = \begin{matrix} H_2C-NH \\ \cdot \quad\ \ \cdot \\ H_2C-SO_2 \end{matrix}$ s. Syst. No. 4190.

β-Methylamino-äthan-α-sulfonsäure, N-Methyl-taurin $C_3H_9O_3NS = CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_3H$ bezw. $\begin{matrix} CH_3\cdot NH_2\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ O\text{———————}SO_2 \end{matrix}$. *B.* Aus dem Silbersalz oder dem Methylammoniumsalz der β-Chlor-äthan-α-sulfonsäure und überschüssiger Methylaminlösung in geschlossenem Rohr bei 110—120° (DITTRICH, *J. pr.* [2] **18**, 68, 70). Beim Verdunsten der mit SO_2 gesättigten wäßr. Lösung von N-Methyl-äthylenimin $CH_3\cdot \underline{N\cdot CH_2\cdot CH_2}$ (Syst. No. 3035) (MARCKWALD, FROBENIUS, *B.* **34**, 3553). Bei der Oxydation von bromwasserstoffsaurem 2-Imino-3-methyl-thiazolidin $\begin{matrix} CH_2\cdot S \\ CH_2\cdot N\cdot CH_3 \end{matrix}\!\!>C:NH$ (Syst. No. 4271) mit Bromwasser (GABRIEL, *B.* **22**, 1147). — Prismen. F: 241—242°; leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und

Äther; verbindet sich nicht mit Säuren und Basen (D.). — Salpetrige Säure erzeugt Isäthionsäure $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_3H$ (D.). Mit Cyanamid und Wasser bei 110—120° entsteht N-Methyl-N-guanyl-taurin (S. 531) (D.).

β-Dimethylamino-äthan-α-sulfonsäure, N.N-Dimethyl-taurin $C_4H_{11}O_3NS = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_3H$ bezw. $\begin{matrix}(CH_3)_2NH\cdot CH_2\cdot CH_2\\ O\text{———}SO_2\end{matrix}$. *B.* Bei 10-stdg. Erhitzen von 20 g β-chlor-äthan-α-sulfonsaurem Dimethylamin mit 5 g wäßr. 33%iger Dimethylaminlösung auf 160° (JAMES, *J. pr.* [2] **31**, 416). — Krystallisiert aus Wasser mit 1 Mol. H_2O in großen Tafeln. Verliert das Krystallwasser über H_2SO_4. Zersetzt sich bei 270—280°, ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther. Reagiert sauer. Verbindet sich nicht mit HCl; liefert kein Platinsalz. — Beim Erhitzen mit Cyanamid in wäßr. Lösung auf 100—110° entsteht „Dimethyltaurocyamin" (S. 531).

Inneres Salz des β-Dimethylamino-äthan-α-sulfonsäure-hydroxymethylats „Trimethyltaurin", Taurobetain $C_5H_{13}O_3NS = \begin{matrix}(CH_3)_3N\cdot CH_2\cdot CH_2\\ O\text{——}SO_2\end{matrix}$. *B.* Bei 10-stdg. Erhitzen von 16 g β-chlor-äthan-α-sulfonsaurem Trimethylamin mit 20 ccm einer wäßr. 25%igen Lösung von Trimethylamin auf 160° (JAMES, *J. pr.* [2] **31**, 418). Man übergießt 1 Mol.-Gew. Taurin mit der Lösung von 3 Mol.-Gew. KOH in Methylalkohol, gibt 5 Mol.-Gew. Methyljodid hinzu, läßt 24 Stdn. stehen, verdunstet zur Trockne, löst den Rückstand in Wasser, fällt die Lösung durch Alkohol und löst den Niederschlag in Wasser und schüttelt mit Silberoxyd; man neutralisiert die erhaltene alkal. Lösung durch HCl, dampft ab und reinigt das Produkt durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol (BRIEGER, *H.* **7**, 36). Beim Stehen einer mit SO_2 gesättigten wäßr. Lösung von Neurin $(CH_3)_3N(OH)\cdot CH{:}CH_2$ (E. SCHMIDT, WAGNER, *A.* **337**, 63). — Feine Prismen (aus Wasser). Verändert sich nicht bei 300° (J.); schmilzt noch nicht bei 250° und bräunt sich bei höherer Temp. (SCHM., W.). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (B.). Reagiert neutral (J., *J. pr.* [2] **31**, 418). Verbindet sich mit Säuren; die Salze geben aber bereits an Alkohol Säure ab (B.). Bildet kein Platindoppelsalz (B.). — Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in Trimethylamin und Isäthionsäure (JAMES, *J. pr.* [2] **34**, 348). Beim Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure wird kein Methyljodid abgeschieden (J., *J. pr.* [2] **34**, 350). Verbindet sich nicht mit Cyanamid (J., *J. pr.* [2] **34**, 349). — Besitzt süßlichen Geschmack (SCHM., W.).

β-Äthylamino-äthan-α-sulfonsäure, N-Äthyl-taurin $C_4H_{11}O_3NS = C_2H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_3H$. *B.* Aus β-chlor-äthan-α-sulfonsaurem Äthylamin und Äthylamin in wäßr. Lösung bei 160° (JAMES, *J. pr.* [2] **31**, 414). — Prismen (aus Wasser). F: 147°.

β-Diäthylamino-äthan-α-sulfonsäure, N.N-Diäthyl-taurin $C_6H_{15}O_3NS = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_3H$. *B.* Aus β-chlor-äthan-α-sulfonsaurem Diäthylamin und Diäthylamin in wäßr. Lösung bei 160° (JAMES, *J. pr.* [2] **31**, 417). — Tafeln (aus Alkohol). F: 151°. Sehr leicht löslich in Wasser.

β-Allylamino-äthan-α-sulfonsäure, N-Allyl-taurin $C_5H_{11}O_3NS = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_3H$. *B.* Aus β-chlor-äthan-α-sulfonsaurem Allylamin in wäßr. Lösung und Allylamin bei 160° (JAMES, *J. pr.* [2] **31**, 415). — Prismen (aus Alkohol). F: 190—195°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in starkem Alkohol.

β-[Carbaminyl-amino]-äthan-α-sulfonsäure, β-Ureido-äthan-α-sulfonsäure, Carbaminyltaurin, Taurocarbaminsäure $C_3H_8O_4N_2S = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_3H$. *B.* Tritt in kleiner Menge im Harn auf, wenn Taurin innerlich eingenommen wird (E. SALKOWSKI, *B.* **6**, 744). Beim Verdunsten einer Lösung von Taurin und Kaliumcyanat (SALKOWSKI, *B.* **6**, 1192). Beim Kochen von Taurin mit Harnstoff und Barytwasser (LIPPICH, *B.* **41**, 2968). Bei der Oxydation von bromwasserstoffsaurem 2-Amino-thiazolin $\begin{matrix}CH_2\cdot S\\ CH_2\cdot N\end{matrix}\!\!>\!C\cdot NH_2$ (Syst. No. 4271) mit Bromwasser (GABRIEL, *B.* **22**, 1142). — Prismatische Krystalle (aus 60—70%igem Alkohol). Schäumt beim Erhitzen im geschlossenen Capillarrohr bei ca. 160° auf; wird bei weiterem Erhitzen wieder krystallinisch und schmilzt dann gegen 300° unter Gasentwicklung (L.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther (S.). — Zerfällt beim Erhitzen mit Barytwasser auf 130—140° (S.) oder mit Salzsäure auf 160—170° (G.) in CO_2, NH_3 und Taurin. Wird durch Bleiessig nicht gefällt. — $AgC_3H_7O_4N_2S$. Strahlige Krystallbüschel (S., *B.* **6**, 745). — $Ba(C_3H_7O_4N_2S)_2$. Tafeln (aus Alkohol) (S.).

β-[Guanyl-amino]-äthan-α-sulfonsäure, β-Guanidino-äthan-α-sulfonsäure, Guanyltaurin, Taurocyamin $C_3H_9O_3N_3S = H_2N\cdot C({:}NH)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen äquivalenter Mengen Taurin und Cyanamid mit einer zur Lösung ungenügenden

Menge Wassers auf 100° (ENGEL, *B.* **8**, 1597) oder auf 110—120° (DITTRICH, *J. pr.* [2] **18**, 76). — Krystallisiert aus heißen Lösungen wasserfrei in kleinen Prismen; bei freiwilligem Verdunsten in Blättchen mit $1H_2O$ (E.). F: 224—226° (D.), gegen 260° (E.). 1 Tl. löst sich in 25,6 Tln. Wasser bei 21°; unlöslich in Alkohol und Äther (E.). — Wird von Kalilauge in CO_2, NH_3 und Taurin zerlegt (E.).

β-[N-Methyl-N-guanyl-amino]-äthan-α-sulfonsäure, N-Methyl-N-guanyl-taurin $C_4H_{11}O_3N_3S = H_2N\cdot C(:NH)\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_3H$. *B.* Aus β-Methylamino-äthan-α-sulfonsäure, Cyanamid und Wasser bei 110—120° (DITTRICH, *J. pr.* [2] **18**, 72). — Prismen mit 1 H_2O. Verliert das Krystallwasser bei 110°. Bräunt sich bei 285°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther.

Inneres Salz des β-[N-Methyl-N-guanyl-amino]-äthan-α-sulfonsäure-hydroxy-methylats, „Dimethyltaurocyamin“ $C_5H_{13}O_3N_3S = \begin{array}{l} H_2N\cdot C(:NH)\cdot N(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH_2.\\ O\text{———————}SO_2 \end{array}$ *B.* Aus β-Dimethylamino-äthan-α-sulfonsäure und wäßr. Cyanamid bei 100—110° (JAMES, *J. pr.* [2] **31**, 419). — Krystalle mit 1 H_2O. Verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure. Schmilzt unter Zers. bei 245°. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol und Äther.

β.β′-Imino-bis-äthansulfonsäure, Diäthylamin-β.β′-disulfonsäure, „Diisäthionamidsäure“ $C_4H_{11}O_6NS_2 = HN(CH_2\cdot CH_2\cdot SO_3H)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Taurin mit Barytwasser auf 220° (SALKOWSKI, *B.* **7**, 117). — Zweibasische Säure. — Das saure Ammoniumsalz bildet Schüppchen. Das Bariumsalz krystallisiert leicht.

Eine **Chloraminoäthansulfonsäure** $C_2H_6O_3NClS = H_2N\cdot C_2H_3Cl\cdot SO_3H$ s. S. 6.

2. Aminoderivate der Propan-sulfonsäuren $C_3H_8O_3S$.

1. Aminoderivat der Propan-sulfonsäure-(1) $C_3H_8O_3S = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_3H$.

3-Amino-propan-sulfonsäure-(1), γ-Amino-propan-α-sulfonsäure $C_3H_9O_3NS = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_3H$. *B.* Aus 2-Mercapto-penthiazolin $\begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2\cdot S\\ CH_2\cdot N:C\cdot SH \end{array}$ (Syst. No. 4271) und Bromwasser (GABRIEL, LAUER, *B.* **23**, 92). Neben γ-Benzoylamino-propan-α-sulfonsäure (Syst. No. 922) beim Versetzen einer salzsauren Lösung von 2-Phenyl-penthiazolin (Syst. No. 4195) mit Bromwasser; man verdampft zur Trockne und behandelt den Rückstand mit siedendem absol. Alkohol, hierbei bleibt γ-Amino-propan-α-sulfonsäure ungelöst (PINKUS, *B.* **26**, 1079). — Nadeln (aus 80%igem Alkohol). Schmilzt oberhalb 280° (P.), oberhalb 300° (G., L.).

γ-Methylamino-propan-α-sulfonsäure $C_4H_{11}O_3NS = CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_3H$. *B.* Bei anhaltendem Einleiten von Chlor in eine siedende Lösung von 2-Phenyl-penthiazolin-Jodmethylat (PINKUS, *B.* **26**, 1080). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 210—212°.

2. Aminoderivat der Propan-sulfonsäure-(2) $C_3H_8O_3S = CH_3\cdot CH(CH_3)\cdot SO_3H$.

1-Amino-propan-sulfonsäure-(2), α-Amino-propan-β-sulfonsäure, β-Methyltaurin $C_3H_9O_3NS = H_2N\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Bei 5-stdg. Erhitzen von 5 g α-Ureido-propan-β-sulfonsäure (S. 532) mit 20 g Bariumhydroxyd und 20 ccm Wasser auf 140—150° (GABRIEL, *B.* **22**, 2987). Aus γ-Brom-α-amino-propan-β-sulfonsäure (S. 532) beim Behandeln mit Zink und Schwefelsäure (GA., COLMAN, *B.* **39**, 2890). Beim Eindampfen einer mit SO_2 gesättigten wäßr. Lösung von Propylenimin $\underbrace{HN\cdot CH_2\cdot CH}\cdot CH_3$ (Syst. No. 3036) (GA., HIRSCH, *B.* **29**, 2750). Beim Erwärmen von 1,5 g 2.5-Dimethyl-thiazolin $\begin{array}{l} CH_3\cdot HC\cdot S\\ H_2C\cdot N \end{array}\!\!>\!C\cdot CH_3$ (Syst. No. 4191), gelöst in HCl-haltigem Wasser, mit 150 ccm Bromwasser auf dem Wasserbade, bis das ausgefallene Öl sich wieder gelöst hat (GA., HIRSCH, *B.* **29**, 2611). Beim Sättigen einer Lösung von 4 g salzsaurem 2-Piperidino-5-methyl-thiazolin (Syst. No. 4337) in 200 g Wasser mit Chlor (AVENARIUS, *B.* **24**, 266). Man oxydiert 2-[N-Äthyl-N-phenyl-amino]-5-methyl-thiazolin (Syst. No. 4337) mit Kaliumchlorat und Salzsäure und erhitzt das Reaktionsprodukt in geschlossenem Rohr mit Salzsäure auf 150—200° (YOUNG, CROOKES, *Soc.* **89**, 71). — Täfelchen (aus Wasser). F: 290—293° (Zers.) (GA., CO., *B.* **39**, 2891).

α-Methylamino-propan-β-sulfonsäure, N.β-Dimethyl-taurin $C_4H_{11}O_3NS = CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen von α-[N-Methyl-N-carbaminyl-amino]-propan-

β-sulfonsäure (s. u.) mit Ätzbaryt und Wasser im Druckrohr auf 150—160° (GABRIEL, *B.* **22**, 2989). — Säulen (aus Alkohol). F: 220—223°. Äußerst löslich in Wasser.

α-[Carbaminyl-amino]-propan-β-sulfonsäure, α-Ureido-propan-β-sulfonsäure, β-Methyl-taurocarbaminsäure $C_4H_{10}O_4N_2S = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Bei der Oxydation von bromwasserstoffsaurem 2-Amino-5-methyl-thiazolin $\begin{matrix} CH_3\cdot HC\cdot S \\ H_2C\cdot N \end{matrix}\!\!>\!C\cdot NH_2$ (Syst. No. 4271) durch Bromwasser (GA., *B.* **22**, 2987). — Nädelchen. Leicht löslich in heißem Wasser.

α-[N-Methyl-N-carbaminyl-amino]-propan-β-sulfonsäure, Dimethyl-taurocarbaminsäure $C_5H_{12}O_4N_2S = H_2N\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Bei der Oxydation von bromwasserstoffsaurem 2-Imino-3.5-dimethyl-thiazolidin $\begin{matrix} CH_3\cdot CH——S \\ CH_2\cdot N(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!C:NH$ (Syst. No. 4271) durch Bromwasser (GA., *B.* **22**, 2989). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt unter Zers. bei 230—240°.

γ-Brom-α-amino-propan-β-sulfonsäure, β-Brommethyl-taurin $C_3H_8O_3NBrS = H_2N\cdot CH_2\cdot CH(CH_2Br)\cdot SO_3H$. *B.* Beim Versetzen von 2-Äthoxy-5-brommethyl-thiazolin $\begin{matrix} CH_2Br\cdot HC\cdot S \\ H_2C\cdot N \end{matrix}\!\!>\!C\cdot O\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 4218) in viel warmem Wasser mit Bromwasser (GABRIEL, COLMAN, *B.* **39**, 2890). Durch Erhitzen von Trimethyleniminsulfonsäure $HN\!<\!\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}\!>\!CH\cdot SO_3H$ (Syst. No. 3378) mit Bromwasserstoffsäure (G., C.). — Tafeln (aus heißem Wasser). Schmilzt bei 273° unter Schwarzfärbung und Aufschäumen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser. — Liefert beim Behandeln mit Zink und Schwefelsäure α-Amino-propan-β-sulfonsäure, beim Kochen mit Barythydrat Trimethyleniminsulfonsäure. — $KC_3H_7O_3NBrS$. Blättchen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser. Beim Erwärmen der Lösung wird KBr abgespalten.

x-Chlor-β-brommethyl-taurocarbaminsäure $C_4H_8O_4N_2ClBrS$ siehe bei 2-Amino-5-brommethyl-thiazolin, Syst. No. 4271.

γ-Jod-α-amino-propan-β-sulfonsäure, β-Jodmethyl-taurin $C_3H_8O_3NIS = H_2N\cdot CH_2\cdot CH(CH_2I)\cdot SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen von Trimethyleniminsulfonsäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure in geschlossenem Rohr auf 100—170° (G., C., *B.* **39**, 2892). — Prismen (aus siedendem Wasser). Schmilzt noch nicht bei 260°.

3. Aminoderivat der Butan-sulfonsäure-(2) $C_4H_{10}O_3S = CH_3\cdot CH(C_2H_5)\cdot SO_3H$.

1-Amino-butan-sulfonsäure-(2), α-Amino-butan-β-sulfonsäure, β-Äthyl-taurin $C_4H_{11}O_3NS = H_2N\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot SO_3H$. *B.* Beim Eintragen von Bromwasser in die Lösung von 2-Mercapto-5-äthyl-thiazolin $\begin{matrix} C_2H_5\cdot HC\cdot S \\ H_2C\cdot N \end{matrix}\!\!>\!C\cdot SH$ (Syst. No. 4271) in heißem Wasser (BOOKMAN, *B.* **28**, 3117). — Krystalle. Zersetzt sich bei 285°. Löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol.

4. Aminoderivat der 2-Methyl-pentan-sulfonsäure-(4) $C_6H_{14}O_3S = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot SO_3H$.

2-Amino-2-methyl-pentan-sulfonsäure-(4) $C_6H_{15}O_3NS = H_2N\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in die heiße wäßr. Suspension von 2-Mercapto-4.4.6-trimethyl-penthiazolin $\begin{matrix} H_2C\cdot CH(CH_3)\cdot S \\ (CH_3)_2C——N:C\cdot SH \end{matrix}$ (Syst. No. 4271) (KAHAN, *B.* **30**, 1322). — Kryställchen (aus Alkohol + Äther). Schmilzt noch nicht bei 310°, färbt sich jedoch schon vorher dunkel.

2. Aminoderivat einer Disulfonsäure.

Aminomethandisulfonsäure $CH_5O_6NS_2 = H_2N\cdot CH(SO_3H)_2$ s. Bd. II, S. 29.

L. Amino-carbonsäuren-sulfonsäuren.

1. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Propansäure $C_3H_6O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Inakt. 3-Amino-propansäure-sulfonsäure-(2), inakt. β-Amino-propionsäure-α-sulfonsäure, inakt. Isocysteinsäure $C_3H_7O_5NS = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot SO_3H$. *B.* Aus salzsaurem Isocystein (S. 505) durch Oxydation mit Bromwasser oder mit Bariumpermanganat (GABRIEL, *B.* **38**, 642). — Vierseitige Säulen mit auf den Ecken aufgesetzten Pyramiden (aus heißem Wasser). Zersetzt sich bei 272—274°. Schwer löslich in kaltem Wasser, durch Eisessig oder Alkohol aus der wäßr. Lösung fällbar. — Kupfersalz. Blaue sechseckige Platten aus Wasser. Schwer löslich in Wasser.

Akt. 2-Amino-propansäure-sulfonsäure-(3), akt. α-Amino-propionsäure-β-sulfonsäure, akt. Cysteinsäure $C_3H_7O_5NS = H_2N \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot SO_3H$. *B.* Aus l-Cystin (S. 507) oder l-Cystein (S. 506) durch Oxydation mit Brom in Wasser (FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **3**, 25, 38). — Krystallisiert wasserfrei in Oktaedern, mit 1 H_2O in prismatischen Nadeln. $[\alpha]_D$: 8,66° (1,8481 g wasserfreier Subst. in 25 ccm wäßr. Lösung). Ist einbasisch. — Zersetzt sich bei 260° unter Bräunung. Beständig gegen kochendes Alkali und Salpetersäure. Bei 4-stdg. Erhitzen von Cysteinsäure mit $7^1/_2$ Tln. Wasser auf 235—240° wird CO_2 abgespalten, und es entsteht Taurin (S. 528). Wird Cysteinsäure mit Barytwasser auf 150° erhitzt, so entsteht Serin $HO \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. — $KC_3H_6O_5NS + H_2O$. Krystallinisch. — $HO \cdot CuC_3H_6O_5NS$. Tiefblaue Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Bariumsalz. Amorph. — $HO \cdot ZnC_3H_6O_5NS + 3 H_2O$. Nadeln. Verliert bei Zimmertemperatur langsam 1 H_2O.

2. Aminoderivat einer Sulfonsäure der Butansäure $C_4H_8O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

4-Amino-butansäure-sulfonsäure-(2), γ-Amino-buttersäure-α-sulfonsäure $C_4H_9O_5NS = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot SO_3H$. *B.* Man erhitzt γ-Phthalimido-α-rhodan-buttersäure-methylester (Syst. No. 3214) mit Eisessig und rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 140° oder kocht γ-Phthalimido-α-mercapto-buttersäure mit 20%iger Salzsäure und behandelt das hierbei erhaltene salzsaure Salz der α-Mercapto-γ-amino-buttersäure in wäßr. Lösung mit Bromwasser (GABRIEL, COLMAN, *B.* **41**, 516). — Nadelsterne (aus wenig Wasser durch heißen Alkohol). Schmilzt bei 263° unter starkem Schäumen.

IX. Hydroxylamine.

A. Monohydroxylamine.

Monohydroxylamine $C_nH_{2n+3}ON$.

1. **Hydroxylamino-methan, N-Methyl-hydroxylamin, β-Methyl-hydroxylamin** $CH_5ON = CH_3 \cdot NH \cdot OH$. *B.* Entsteht neben Methylamin bei der Reduktion von Nitromethan mit 1 Mol.-Gew. eisenfreiem Zinnchlorür und Salzsäure (HOFFMANN, V. MEYER, *B.* **24**, 3531). Durch elektrolytische Reduktion von Nitromethan in alkoh.-schwefelsaurer Lösung bei 15—20° (PIERRON, *Bl.* [3] **21**, 783). Beim Erhitzen von N-Methyl-isobenzaldoxim $\underset{O}{C_6H_5 \cdot CH \cdot N \cdot CH_3}$ (Syst. No. 4194) mit Salzsäure (DITTRICH, *B.* **23**, 3598). Beim Erhitzen von m-Nitro-N-methyl-isobenzaldoxim (Syst. No. 4194) mit Salzsäure (KJELLIN, *B.* **26**, 2382). — *Darst.* Eine Mischung von 100 g Nitromethan, 60 g Chlorammonium und 800 g Wasser wird unter beständigem Turbinieren in 2—3 Stdn. bei 0—15° mit 275 g Zinkstaub versetzt; die filtrierte Flüssigkeit wird mit Salzsäure neutralisiert und eingedampft (MAJERT; vgl. BECKMANN, *A.* **365**, 204; s. a. SCHEIBER, *A.* **365**, 225 Anm.); man zersetzt das salzsaure Salz durch Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung und reinigt das freie Methylhydroxylamin durch Vakuumdestillation (KJE.). — Hygroskopische Prismen (KJE.). F: 42° (bei raschem Erhitzen) (KJE.). Kp_{15}: 62,5° (KJE.). D_4^{20}: 1,0003 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 214; *B.* **26**, 2515). Sehr leicht löslich in Wasser und den niederen Alkoholen, schwer in Äther, Ligroin und Benzol (KJE.). n_α^{20}: 1,41415; n_D^{20}: 1,41638; n_γ^{20}: 1,42639 (BR.). — Zersetzt sich beim Aufbewahren (KJE.). Gibt beim Erhitzen mit FEHLINGscher Lösung CO_2, NH_3 und Methylamin (KIRPAL, *B.* **25**, 1715). Gibt mit $FeCl_3$ eine rotviolette Färbung (KJE.). Wird von starker Jodwasserstoffsäure bei 120° zu Methylamin reduziert (KJE.). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 210—220° entsteht NH_3 und vielleicht Formaldehyd (KJE., *B.* **26**, 2382; **30**, 1894). Mit Phenylisocyanat entsteht N-Oxy-N-methyl-N'-phenyl-harnstoff (BECKMANN, *A.* **365**, 211).

$CH_5ON + HCl$. Zerfließliche Prismen. F: 88—90° (KJE.), 85—90° (KI.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (D.). — $CH_5ON + HBr$. Hygroskopische Nadeln. F: 73° (SCH.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

O-Methyl-hydroxylamin, α-Methyl-hydroxylamin, Methoxylamin $CH_5ON = CH_3 \cdot O \cdot NH_2$ s. Bd. I, S. 288.

O.N-Dimethyl-hydroxylamin, α.β-Dimethyl-hydroxylamin $C_2H_7ON = CH_3 \cdot NH \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus N-Methoxy-N-methyl-urethan (S. 535) durch Erhitzen mit konz. Salzsäure (JONES, *Am.* **20**, 43). — Farblose Flüssigkeit von süßlichem, nicht ammoniakalischem Geruch. Kp: 42,2—42,6°. — Reduziert nicht Silbernitrat oder FEHLINGsche Lösung. — $C_2H_7ON + HCl$. Tafeln. F: 115—116°. — $2C_2H_7ON + 2HCl + PtCl_4$. Rote Prismen. F: 180° (Zers.).

N-Methyl-O-äthyl-hydroxylamin, β-Methyl-α-äthyl-hydroxylamin $C_3H_9ON = CH_3 \cdot NH \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen des N-Äthoxy-N-methyl-urethans (S. 535) mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° (JONES, *Am.* **38**, 257). — Süßlich riechende Flüssigkeit. Kp: 65—65,5°. — $C_3H_9ON + HCl$. Nadeln (aus Chloroform + absol. Äther). F: 74—75°. In siedendem Chloroform leicht löslich. — $2C_3H_9ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbenes Pulver. F: 170—171° (Zers.).

Trimethylaminoxyd, „Trimethylhydroxylamin" $C_3H_9ON = (CH_3)_3NO$ s. S. 49.
Methoxytrimethylammoniumhydroxyd $C_4H_{13}O_2N = (CH_3)_3N(O\cdot CH_3)\cdot OH$ s. S. 50.

N.N'-Dimethyl-oxaldihydroxamsäure-diäthyläther $C_8H_{16}O_4N_2 = CH_3\cdot(C_2H_5\cdot O)N\cdot CO\cdot CO\cdot N(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des Oxaldihydroxamsäure-diäthyläthers (Bd. II, S. 555—556), verteilt in Äther, und Methyljodid (W. LOSSEN, BEHREND, *B.* **27**, 1112). — Allmählich erstarrendes Öl. Mischbar mit Alkohol und Äther.

N-Oxy-N.N'-dimethyl-thioharnstoff $C_3H_8ON_2S = CH_3\cdot N(OH)\cdot CS\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus β-Methyl-hydroxylamin und Methylsenföl in alkoh. Lösung (KJELLIN, KUYLENSTJERNA, *A.* **298**, 125). — Nadeln oder dicke Krystalle. F: 104°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, ziemlich in Äther und Wasser. Die Lösung wird von $FeCl_3$ grün gefärbt. — $(C_3H_7ON_2S)_2AuCl$. Nadeln. — $C_3H_7ON_2S\cdot AuCl_2$.

N-Oxy-N-methyl-N'-allyl-thioharnstoff $C_5H_{10}ON_2S = CH_3\cdot N(OH)\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus β-Methyl-hydroxylamin und Allylsenföl (KJELLIN, KUYLENSTJERNA, *A.* **298**, 127). — Krystalle (aus Benzol). Monoklin prismatisch (HEDSTRÖM, *A.* **298**, 128; *Z. Kr.* **28**, 513; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 561). F: 54° (KJ., KU.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform und heißem Benzol (KJ., KU.).

O.N-Dimethyl-N-carbäthoxy-hydroxylamin, O.N-Dimethylderivat des Carbhydroxamsäureäthylesters, N-Methoxy-N-methyl-urethan $C_5H_{11}O_3N = CH_3\cdot N(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Methyljodid und dem Kaliumsalze des N-Oxy-urethans (Bd. III, S. 95), neben Methoxyurethan (JONES, *Am.* **20**, 40, 42). — Farbloses Öl. Kp: 150—155°. — Gibt mit konz. Salzsäure salzsaures O.N-Dimethyl-hydroxylamin.

N-Methyl-O-äthyl-N-carbäthoxy-hydroxylamin, N-Methyl-O-äthyl-derivat des Carbhydroxamsäureäthylesters, N-Äthoxy-N-methyl-urethan $C_6H_{13}O_3N = CH_3\cdot N(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-Äthoxy-urethan bei Einw. der berechneten Menge Methyljodid und Natriumäthylat (JONES, *Am.* **38**, 256). — Farbloses, fuselölartig riechendes Öl. Kp: 166—167°. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure salzsaures N-Methyl-O-äthyl-hydroxylamin.

N-Nitroso-N-methyl-hydroxylamin, β-Nitroso-β-methyl-hydroxylamin $CH_4O_2N_2 = CH_3\cdot N(NO)\cdot OH$ s. **Methylnitrosohydroxylamin**, S. 566.

Disulfid des N.N-Dimethyl-thiohydroxylamins, N.N'-Dithio-bis-dimethylamin $C_4H_{12}N_2S_2 = (CH_3)_2N\cdot S\cdot S\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 1 Mol.-Gew. S_2Cl_2, gelöst in absol. Äther, in die gekühlte Lösung von 4 Mol.-Gew. Dimethylamin in trocknem Äther; man destilliert die abfiltrierte Lösung im Vakuum (MICHAELIS, LUXEMBOURG, *B.* **28**, 166). — Rötlichgelbe Flüssigkeit. Kp: 170—180° (Zers.); Kp_{22}: 82—83°. — Zerfällt mit Säuren in Schwefel, SO_2 und Dimethylamin.

2. **Hydroxylamino-äthan, N-Äthyl-hydroxylamin, β-Äthyl-hydroxylamin** $C_2H_7ON = C_2H_5\cdot NH\cdot OH$. *B.* Aus Hydroxylamin und Äthyljodid (LOBRY DE BRUYN, *R.* **13**, 48; HANTZSCH, HILLAND, *B.* **31**, 2065; vgl. dagegen DUNSTAN, GOULDING, *Soc.* **75**, 807). Durch elektrolytische Reduktion von Nitroäthan in schwefelsaurer Lösung bei 15—20° (PIERRON, *Bl.* [3] **21**, 784). Bei 8-stdg. Erhitzen von N-Äthyl-O-benzyl-hydroxylamin mit konz. Salzsäure auf 140° (BEHREND, LEUCHS, *A.* **257**, 239). Beim Kochen von 1 Tl. m-Nitro-N-äthyl-isobenzaldoxim (Syst. No. 4194) mit 7 Tln. konz. Salzsäure (KJELLIN, *B.* **26**, 2378). Aus dem salzsauren Salz macht man das Äthylhydroxylamin mit Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung frei, worauf man es durch Vakuumdestillation reinigt (K.). — Nadeln (aus Ligroin). F: 59—60° (K.). Verflüchtigt sich an der Luft völlig (K.). D_4^{20}: 0,9079 (BRÜHL, *B.* **26**, 2515); $D_4^{63,9}$: 0,9079 (BR., *Ph. Ch.* **16**, 214; *B.* **26**, 2515). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther, Benzol und kaltem Ligroin (K.). n_α^{20}: 1,41381; n_D^{20}: 1,41519; n_γ^{20}: 1,42463 (BR., *B.* **26**, 2515); $n_\alpha^{63,9}$: 1,41381; $n_D^{63,9}$: 1,41519; $n_\gamma^{63,9}$: 1,42463 (BR., *Ph. Ch.* **16**, 214). — Reduziert FEHLINGsche Lösung (K.). Wird von Jodwasserstoffsäure bei 120° zu Äthylamin reduziert (K.). Verbindet sich mit Phenylisocyanat zu N-Oxy-N-äthyl-N'-phenyl-harnstoff (Syst. No. 1631) (K.). — Saures Oxalat $C_2H_7ON + C_2H_2O_4$. Blättchen (aus Wasser). F: 95—97°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (K.).

O-Äthyl-hydroxylamin, α-Äthyl-hydroxylamin, Äthoxylamin $C_2H_7ON = C_2H_5\cdot O\cdot NH_2$ s. Bd. I, S. 336.

O-Methyl-N-äthyl-hydroxylamin, α-Methyl-β-äthyl-hydroxylamin $C_3H_9ON = C_2H_5\cdot NH\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus dem N-Methoxy-N-äthyl-urethan (S. 537) beim Erhitzen mit

konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° (JONES, *Am.* **38**, 255). — Farbloses, süßlich riechendes Öl. Kp: 60—61°. — Hydrochlorid. Farblose, leicht zerfließliche Krystallmasse. F: ca. 46—47°. — $2 C_3H_9ON + 2 HCl + PtCl_4$. Orangefarbige körnige Masse. F: 174—175° (Zers.).

O.N-Diäthyl-hydroxylamin, α.β-Diäthyl-hydroxylamin $C_4H_{11}ON = C_2H_5 \cdot NH \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht beim Erwärmen von O-Äthyl-hydroxylamin mit Äthylbromid; man zersetzt die gebildeten Salze durch KOH, stellt aus den freien Basen das saure Oxalat des O.N-Diäthyl-hydroxylamins her und zerlegt es durch Destillation mit KOH (LOSSEN, *A.* **252**, 230). — Flüssig. Riecht nach Heringslake (L.). Kp: 83°; D°: 0,829 (L.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (L.). — Reduziert in der Wärme Silberlösung (L.). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 220° entstehen Äthylchlorid und Äthylamin (L.). — $C_4H_{11}ON + HCl$. Öl. — $2 C_4H_{11}ON + H_2SO_4$. Blättchen (aus absol. Alkohol + Benzol). Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol (L.). — Saures Oxalat $C_4H_{11}ON + C_2H_2O_4$. Krystalle (aus Alkohol). Triklin pinakoidal (HECHT, *A.* **252**, 237; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 145). F: 112° (L.). Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol (L.). — $2 C_4H_{11}ON + 2 HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus absol. Alkohol + Äther + Benzol). F: 158° (L.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (L.).

N.N-Diäthyl-hydroxylamin, β.β-Diäthyl-hydroxylamin $C_4H_{11}ON = (C_2H_5)_2N \cdot OH$. *B.* Aus Hydroxylamin und Äthyljodid (DUNSTAN, GOULDING, *Soc.* **75**, 800). — Durch 24-stdg. Einw. von Wasserstoffsuperoxyd-Lösung auf Diäthylamin (D., G., *Soc.* **75**, 1009; HAASE, WOLFFENSTEIN, *B.* **37**, 3234). — Aus dem Additionsprodukt, welches Diphenylnitrosamin mit Zinkdiäthyl bildet, durch Zers. mit Wasser, neben Diphenylamin und Zinkhydroxyd (LACHMAN, *B.* **33**, 1022). Durch Behandlung von Äthylmagnesiumjodid mit Stickstoffdioxyd in stark gekühlter äther. Lösung und Zerlegen des öligen Prod. mit Wasser (WIELAND, *B.* **36**, 2316). Durch Einw. von Äthylmagnesiumjodid auf Isoamylnitrit in Äther und Zers. des Reaktionsprodukts mit Wasser (MOUREU, *C. r.* **132**, 838). Durch Einw. von Äthylmagnesiumjodid auf Nitroäthan in Äther und Zers. des Reaktionsproduktes mit Wasser (M., *C. r.* **132**, 838; BEWAD, *B.* **40**, 3080; *Ж.* **39**, 969). Durch Einw. von Äthylzinkjodid auf Isoamylnitrit in Äther und Zers. des Reaktionsproduktes mit Wasser (B., *B.* **40**, 3071; *Ж.* **39**, 956). Zinkdiäthyl wird mit Isoamylnitrit (oder einem anderen Alkylnitrit) in äther. Lösung unter Kühlung zusammengebracht; das Produkt wird nach mehreren Monaten mit Wasser zersetzt (B., *Ж.* **32**, 420; *J. pr.* [2] **63**, 100). Zu einer Lösung von 175 g Zinkdiäthyl in Äther wird unter Eiskühlung eine ebensolche Lösung von 64 g Nitrosylchlorid zugetropft; nach einigen Stunden zersetzt man mit Wasser (B., *J. pr.* [2] **76**, 62).

Faulig riechende Flüssigkeit (WIE.). Erstarrt in der Kälte zu Lamellen (M.). Schmilzt gegen —10° (M.). Kp: 130—134° (Zers.) (D., G., *Soc.* **75**, 800); Kp_{760}: 132,5—133° (B., *B.* **40**, 3071; *Ж.* **39**, 957); Kp_{757}: 132—132,5°; Kp_{10}: 40,5—41° (B., *Ж.* **32**, 436; *J. pr.* [2] **63**, 100); Kp_{86}: 76° (WIE.); Kp_{15}: 47—49° (L.), 51—54° (H., Wo.). Ungemein flüchtig, selbst mit Ätherdämpfen (L.). D_{15}^{15}: 0,8771 (D., G., *Soc.* **75**, 800), 0,8784 (L.); D_0^{20}: 0,8670; D_0^0: 0,8853 (B., *Ж.* **32**, 436; *J. pr.* [2] **63**, 100). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (L.). — Reagiert schwach alkalisch gegen Lackmus und Phenolphthalein (L.). — Reduziert Silbernitrat, Quecksilberchlorid und beim Erhitzen Kupfersulfat (D., G., *Soc.* **75**, 800). Bei der Oxydation mit Kupferoxydsalzen entstehen Acetaldehyd, NH_3, Äthylamin und Diäthylamin (B., *Ж.* **32**, 432; *J. pr.* [2] **63**, 102). Die Reduktion mit Zink und Schwefelsäure liefert Diäthylamin (B., *Ж.* **32**, 430; *J. pr.* [2] **63**, 101). Durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure entsteht Diäthylamin (D., G., *Soc.* **75**, 801). Beim Erhitzen des β.β-Diäthyl-hydroxylamins in schwach essigsaurer Lösung auf 170—180° entstehen Äthylamin und Acetaldehyd (D., G., *Soc.* **75**, 801). Beim Kochen von β.β-Diäthyl-hydroxylamin mit CS_2 entstehen diäthyldithiocarbamidsaures Diäthylamin und Schwefel (H., Wo.).

$C_4H_{11}ON + HCl$. Zerfließliche Tafeln. F: 63° (WIE.), 72—73° (B., *Ж.* **32**, 430; *J. pr.* [2] **63**, 101). — $C_4H_{11}ON + HBr$. Sehr hygroskopische Krystalle. F: 55—56,5° (B., *Ж.* **32**, 439; *J. pr.* [2] **63**, 105). — Oxalat $2 C_4H_{11}ON + C_2H_2O_4$. Nadeln (aus wenig Methylalkohol). F: 138° (WIE.), 136—137° (D., G., *Soc.* **75**, 800).

N'-Oxy-N-methyl-N'-äthyl-thioharnstoff $C_4H_{10}ON_2S = C_2H_5 \cdot N(OH) \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus N-Äthyl-hydroxylamin und Methylsenföl (KJELLIN, KUYLENSTJERNA, *A.* **298**, 128). — Nadeln. F: 114—116°, bei raschem Erhitzen 122°.

N-Oxy-N.N'-diäthyl-thioharnstoff $C_5H_{12}ON_2S = C_2H_5 \cdot N(OH) \cdot CS \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Aus wasserfreiem N-Äthyl-hydroxylamin und Äthylsenföl in äther. Lösung (KJELLIN, KUYLENSTJERNA, *A.* **298**, 122). — Krystalle (aus Benzol). Monoklin prismatisch (HEDSTRÖM, *A.* **298**, 123; *Z. Kr.* **28**, 513; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 557). F: 81° (KJ., KU.). Schwer löslich in Wasser und Äther, leicht in Alkohol (KJ., KU.). — Scheidet in wäßr. Lösung auch beim Kochen keinen Schwefel ab (KJ., KU.). In wäßr. oder alkoh. Lösung gibt $FeCl_3$ grüne Färbung (KJ., KU.). — $AgC_5H_{11}ON_2S + 3 H_2O$. Nadeln (KJ., KU.). — $Cl_2AuC_5H_{11}ON_2S$. Nadeln (KJ., KU.).

N-Oxy-N-äthyl-N'-allyl-thioharnstoff $C_6H_{12}ON_2S = C_2H_5 \cdot N(OH) \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus N-Äthyl-hydroxylamin und Allylsenföl (KJELLIN, KUYLENSTJERNA, *A.* **298**, 127). — Vierseitige Tafeln. F: 66—67°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform und heißem Benzol, schwer in Äther.

O-Methyl-N-äthyl-N-carbäthoxy-hydroxylamin, O-Methyl-N-äthyl-derivat des Carbhydroxamsäureäthylesters, N-Methoxy-N-äthyl-urethan $C_6H_{13}O_3N = C_2H_5 \cdot N(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-Methoxy-urethan $CH_3 \cdot O \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ durch Einw. der berechneten Menge Natriumäthylat und Äthyljodid in alkoh. Lösung (JONES, *Am.* **38**, 254). — Öl von charakteristischem, an Amylalkohol erinnerndem Geruch. Kp: 165—166°. — Geht beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr in salzsaures O-Methyl-N-äthylhydroxylamin über.

Sulfid des N.N-Diäthyl-thiohydroxylamins, N.N'-Thio-bis-diäthylamin $C_8H_{20}N_2S = (C_2H_5)_2N \cdot S \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von SCl_2 auf Diäthylamin in alkoh. oder Ligroin-Lösung unter Kühlung (LENGFELD, STIEGLITZ, *B.* **28**, 575; MICHAELIS, *B.* **28**, 1016). — Flüssigkeit. Siedet gegen 190° unter geringer Zers. (L., ST.); Kp_{19}: 87—87,5° (L., ST.); Kp_{15}: 84—86° (M.). Löslich in Säuren (M.). — Zerfällt mit Säuren unter Abspaltung von Schwefel und Entbindung von SO_2 (M.; L., ST.). Wird von Wasser und Alkalien kaum verändert (L., ST.).

Disulfid des N.N-Diäthyl-thiohydroxylamins, N.N'-Dithio-bis-diäthylamin $C_8H_{20}N_2S_2 = (C_2H_5)_2N \cdot S \cdot S \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus 4 Mol.-Gew. Diäthylamin und 1 Mol.-Gew. S_2Cl_2 in Äther (MICHAELIS, LUXEMBOURG, *B.* **28**, 166). — Lichtgelbe Flüssigkeit. Kp_{29}: 137—138°. Mit Wasserdampf unzersetzt flüchtig. Zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck unter Bildung von Diäthylamin, Schwefel und harzigen Produkten.

3. Hydroxylamine C_3H_9ON.

1. ***1-Hydroxylamino-propan, a-Hydroxylamino-propan, N-Propyl-hydroxylamin, β-Propyl-hydroxylamin*** $C_3H_9ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von m-Nitro-N-propyl-isobenzaldoxim (Syst. No. 4194) mit Salzsäure, neben m-Nitrobenzaldehyd (KJELLIN, *B.* **30**, 1892). Aus 1-Nitro-propan durch elektrolytische Reduktion (PIERRON, *Bl.* [3] **21**, 784). — Nadeln (aus Äther). F: ca. 46° (K.). Sehr flüchtig (K.). Schwer löslich in Ligroin, sonst leicht löslich (K.). Reagiert basisch (K.). — Reduziert FEHLINGsche Lösung stark (K.).

N-Äthyl-N-propyl-hydroxylamin, β-Äthyl-β-propyl-hydroxylamin $C_5H_{13}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(OH) \cdot C_2H_5$. *B.* Neben wenig N-Propyl-N-[α-methyl-butyl]-hydroxylamin aus Propylmagnesiumjodid und Nitroäthan (BEWAD, *B.* **40**, 3075; Ж. **39**, 963). Neben N-Äthyl-N-[α-äthyl-propyl]-hydroxylamin aus Äthylmagnesiumjodid und Nitropropan (B., *B.* **40**, 3077; Ж. **39**, 966). Durch Einw. von 85 g Zinkdiäthyl auf 25 g Nitromethan in 100 g Äther unter Kühlung und Zers. der Reaktionsmasse mit Eiswasser (neben anderen Produkten) (B., Ж. **32**, 506; *J. pr.* [2] **63**, 209). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 147—150°. D_0^0: 0,8735; D_0^{20}: 0,8581. — Die Oxydation mit Kupfersulfat ergibt Acetaldehyd, Propionaldehyd, Ammoniak und Amine. Bei der Reduktion mit Zink und Schwefelsäure oder mit Zinn und Salzsäure erhält man Äthylpropylamin. — $C_5H_{13}ON + HCl$. Hygroskopisch. F: 64—65°. — $C_5H_{13}ON + HBr$. Sehr hygroskopisch. F: 49—51°.

N.N-Dipropyl-hydroxylamin, β.β-Dipropyl-hydroxylamin $C_6H_{15}ON = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot OH$. *B.* Aus Hydroxylamin und Propyljodid bei 3-stdg. Erhitzen in Methylalkohol auf dem Wasserbade (DUNSTAN, GOULDING, *Soc.* **75**, 803). Neben Tripropylaminoxyd bei der Einw. von Propyljodid auf salzsaures Hydroxylamin in propylalkoholischer Lösung in Gegenwart von überschüssigem Natriumpropylat (MAMLOCK, WOLFFENSTEIN, *B.* **34**, 2501). — Aus Dipropylamin und Wasserstoffsuperoxyd (D., G., *Soc.* **75**, 1010; M., W., *B.* **33**, 159). Entsteht neben Propylen durch Erhitzen von Tripropylaminoxyd im Vakuum (M., W., *B.* **33**, 161). — Durch Einw. von Propylmagnesiumjodid auf Isopropylnitrit in Äther und Zers. des Reaktionsproduktes mit Eiswasser (BEWAD, *B.* **40**, 3073; Ж. **39**, 960). Durch Einw. von Zinkdipropyl auf Propylnitrit in Äther und Zers. des Reaktionsproduktes mit Eiswasser (B., Ж. **32**, 444; *J. pr.* [2] **63**, 106).

Farblose Tafeln von charakteristischem Geruch und ätzendem Geschmack. F: 28,5° bis 29,5° (BEWAD., Ж. **32**, 451; *J. pr.* [2] **63**, 107). Kp: 153—156° (DUNSTAN, GOULDING., *Soc.* **75**, 804); Kp_{753}: 156—158° (B., *B.* **40**, 3074; Ж. **39**, 961); Kp_{30}: 72—74° (M., W., *B.* **33**, 159). Kp_{17-20}: 69—70° (B., Ж. **32**, 451; *J. pr.* [2] **63**, 107). Wenig löslich in Wasser, leicht in organischen Solvenzien (B., Ж. **32**, 451; *J. pr.* [2] **63**, 107). — Reduziert $CuSO_4$, $AgNO_3$ und $HgCl_2$ (D., G., *Soc.* **75**, 804). Beim Oxydieren mit Kupfersulfat erhält man Propionaldehyd, NH_3, Propylamin und Dipropylamin (B. Ж. **32**, 447; *J. pr.* [2] **63**, 108). Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Schwefelsäure entsteht Dipropylamin (B., Ж. **32**, 446; *J. pr.*

[2] **63**, 107). Aus *β.β*-Dipropyl-hydroxylamin und wäßr. Natriumdisulfit-Lösung entsteht Dipropylsulfamidsäure (M., W., *B.* **33**, 160). — $C_6H_{15}ON + HCl$. Nicht hygroskopisch. F: 88—89° (B., *B.* **40**, 3074; Ж. **39**, 961). — $C_6H_{15}ON + HBr$. Ziemlich hygroskopisch. Sintert bei 70°; F: 74—75° (B., *B.* **40**, 3074; Ж. **39**, 961). — Saures Oxalat $C_6H_{15}ON + C_2H_2O_4$. Rosettenförmige Krystalle (aus Methylalkohol + Äther). F: 139°. Schwer löslich in kaltem Alkohol (D., G., *Soc.* **75**, 804).

N-Oxy-N-propyl-N'-allyl-thioharnstoff $C_7H_{14}ON_2S = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(OH)\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus N-Propyl-hydroxylamin und Allylsenföl (KJELLIN, *B.* **30**, 1893). — Nadeln. F: 53—54°. — Gibt mit $FeCl_3$ eine grünblaue Färbung.

2. ***2-Hydroxylamino-propan, β-Hydroxylamino-propan, N-Isopropyl-hydroxylamin, β-Isopropyl-hydroxylamin*** $C_3H_9ON = (CH_3)_2CH\cdot NH\cdot OH$. *B.* Beim Kochen von m-Nitro-N-isopropyl-isobenzaldoxim (Syst. No. 4194) mit Salzsäure, neben m-Nitro-benzaldehyd (KJELLIN, *B.* **30**, 1891). — Prismen (aus Ligroin). F: 87°. Sublimiert unter 25 mm Druck bei 40° in Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Benzol und Äther. — $C_3H_9ON + HCl$. Sehr hygroskopische Nadeln. F: ca. 55°. Gibt bei der trocknen Destillation Aceton und Salmiak (K., *B.* **30**, 1895).

N.N-Diisopropyl-hydroxylamin, *β.β*-Diisopropyl-hydroxylamin $C_6H_{15}ON = [(CH_3)_2CH]_2N\cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von Hydroxylamin und Isopropyljodid in methylalkoholischer Lösung (DUNSTAN, GOULDING, *Soc.* **75**, 804). Durch Einw. von Isopropylzinkjodid auf Isoamylnitrit in Äther unter Kühlung und darauffolgende Zersetzung mit Wasser (BEWAD, *B.* **40**, 3068; Ж. **39**, 947). — Flüssigkeit von kaustisch-bitterem Geschmack. Kp: 137—142° (D., G.). — Reduziert Kupferoxyd-, Quecksilber- und Silbersalze (D., G.; B.). Liefert mit Zinn und Salzsäure Diisopropylamin (B.). — $C_6H_{15}ON + HCl$. Nicht hygroskopische Nadeln (aus Alkohol). F: 144—145° (B.).

N-Oxy-N-isopropyl-harnstoff $C_4H_{10}O_2N_2 = (CH_3)_2CH\cdot N(OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus N-Isopropyl-hydroxylamin und konz. Kaliumcyanatlösung in stark gekühlter, methylalkoholischer Lösung (KJELLIN, *B.* **30**, 1892). — Breite Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 104—106° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Gibt mit $FeCl_3$ eine rotstichig-blaue Färbung.

4. 2-Hydroxylamino-butan, β-Hydroxylamino-butan, N-sek.-Butyl-hydroxylamin, β-sek.-Butyl-hydroxylamin $C_4H_{11}ON = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot OH$.

N-Äthyl-N-sek.-butyl-hydroxylamin, *β*-Äthyl-*β*-sek.-butyl-hydroxylamin $C_6H_{15}ON = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot N(OH)\cdot C_2H_5$. *B.* Neben N.N-Diäthyl-hydroxylamin durch Einw. von Äthylmagnesiumjodid auf Nitroäthan in Äther und Zers. des Reaktionsproduktes mit Wasser (BEWAD, *B.* **40**, 3080; Ж. **39**, 969). Durch Einw. von Äthylzinkjodid auf Nitroäthan in Äther und Zers. des Reaktionsproduktes mit Wasser (B., *B.* **40**, 3072; Ж. **39**, 958). Durch Einw. von Zinkdiäthyl auf Nitroäthan in Äther und Zers. der Reaktionsmasse mit Eiswasser (BEWAD, Ж. **20**, 126; **32**, 460; *J. pr.* [2] **63**, 194; vgl. LACHMAN, *B.* **32**, 27; **33**, 1031). — *Darst.* Man läßt 18,5 g Nitroäthan 3 Wochen unter Luftabschluß auf eine Lösung von 60 g Zinkdiäthyl in 70 ccm Äther einwirken, gießt die Lösung dann in Eiswasser und destilliert mit Dampf. Das Destillat wird mit Salzsäure neutralisiert, die wäßr. Schicht desselben eingedampft und aus dem Rückstand die Base durch Natronlauge abgeschieden (MAMLOCK, WOLFFENSTEIN, *B.* **34**, 2503). — Flüssig. Kp_{760}: 154—157°; Kp_{75}: 84—87° (M., W.); Kp_{756}: 155—158°; Kp_8: 57—58°; D_0^0: 0,892; D_0^{20}: 0,8757 (B., Ж. **32**, 475; *J. pr.* [2] **63**, 202). In Wasser schwer löslich, in den organischen Lösungsmitteln leicht löslich (B., Ж. **32**, 475; *J. pr.* [2] **63**, 202). — Durch den Luftsauerstoff, durch Kupferoxyd-, Eisenoxyd-, Quecksilberoxyd- und Silbersalze leicht oxydierbar (B., Ж. **32**, 470; *J. pr.* [2] **63**, 198). Bei der Oxydation mit Kupfersulfat resultieren NH_3, sekundäres Butylamin, Äthyl-sek.-butyl-amin, Acetaldehyd und Methyläthylketon (B., Ж. **32**, 471; *J. pr.* [2] **63**, 199). Die Reduktion mit Zinn und Salzsäure oder mit Zink und Schwefelsäure liefert Äthyl-sek.-butyl-amin (B., Ж. **32**, 466; *J. pr.* [2] **63**, 197). Beim Einleiten von SO_2 in die Benzol-Lösung entsteht Äthyl-sek.-butyl-sulfamidsäure (M., W.). — $C_6H_{15}ON + HCl$. Hygroskopisch. F: 56—57° (B., Ж. **32**, 465; *J. pr.* [2] **63**, 196). — Neutrales Oxalat. $2C_6H_{15}ON + C_2H_2O_4$. Wärzchen. F: 114—114,5° (B.). — Saures Oxalat. $C_6H_{15}ON + C_2H_2O_4$. F: 93—95° (B.).

5. Hydroxylamine $C_5H_{13}ON$.

1. ***2-Hydroxylamino-pentan, β-Hydroxylamino-pentan, N-[Methylpropylcarbin]-hydroxylamin, N-[α-Methyl-butyl]-hydroxylamin. N-sek.-n-Amyl-hydroxylamin*** $C_5H_{13}ON = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot OH$.

N-Propyl-N-sek.-n-amyl-hydroxylamin, N-Propyl-N-[α-methyl-butyl]-hydroxylamin $C_8H_{19}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot N(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Neben viel N-Äthyl-N-propyl-hydroxylamin durch Einw. von Propylmagnesiumjodid auf Nitroäthan in Äther und Zers. des Reaktionsproduktes mit Wasser (BEWAD, *B.* **40**, 3075; Ж. **39**, 963). Durch Einw. von Zinkdipropyl auf Nitroäthan in Äther und Zers. des Reaktionsproduktes mit Eiswasser (B., Ж. **32**, 511; *J. pr.* [2] **63**, 223). — Flüssig. Kp: 183°; Kp_{11}: 90,5—92°. D_0^0: 0,8807; D_0^{20}: 0,8654. Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Solvenzien. — Wird von Kupfersulfat unter Bildung von Methylpropylketon, Propionaldehyd, 2-Amino-pentan und NH_3 oxydiert. Die Reduktion mit Zink und Schwefelsäure liefert Propyl-sek.-n-amyl-amin $C_3H_7 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot C_3H_7$. — $C_8H_{19}ON + HCl$. Hygroskopische Krystalle. F: 63—65°.

2. ***3-Hydroxylamino-pentan, γ-Hydroxylamino-pentan, N-[Diäthylcarbin]-hydroxylamin, N-sek.-n-Amyl-hydroxylamin, N-[α-Äthyl-propyl]-hydroxylamin*** $C_5H_{13}ON = (C_2H_5)_2CH \cdot NH \cdot OH$.

N-Äthyl-N-[diäthylcarbin]-hydroxylamin, N-Äthyl-N-sek.-n-amyl-hydroxylamin, N-Äthyl-N-[α-äthyl-propyl]-hydroxylamin $C_7H_{17}ON = (C_2H_5)_2CH \cdot N(OH) \cdot C_2H_5$. *B.* Neben N-Äthyl-N-propyl-hydroxylamin durch Einw. von Äthylmagnesiumjodid auf Nitropropan in Äther und Zers. des Reaktionsproduktes mit Wasser (BEWAD, *B.* **40**, 3077; Ж. **39**, 966). Durch Einw. von Zinkdiäthyl auf 1-Nitro-propan in Äther und Zers. der Reaktionsmasse mit Eiswasser (B., Ж. **32**, 480; *J. pr.* [2] **63**, 203). — Öl. F: —8°. Kp_{756}: 167—170°; Kp_8: 65—67°. D_0^0: 0,8903; D_0^{20}: 0,8744. Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Solvenzien. — Bei der Oxydation mit Kupfersulfat entstehen Acetaldehyd, Diäthylketon, [Diäthylcarbin]-amin, Äthyl-sek.-n-amyl-amin und NH_3. Bei der Reduktion mit Zink und Schwefelsäure oder Zinn und Salzsäure entsteht Äthyl-sek.-n-amyl-amin. — $C_7H_{17}ON + HCl$. Sehr hygroskopisch. Sintert bei 75°; F: 60—63°. — $C_7H_{17}ON + HI$. Krystallpulver. — Oxalat. $2C_7H_{17}ON + C_2H_2O_4$. F: 118—119°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

3. ***2-Hydroxylamino-2-methyl-butan, β-Hydroxylamino-β-methyl-butan, N-[Dimethyläthylcarbin]-hydroxylamin, N-tert.-Amyl-hydroxylamin*** $C_5H_{13}ON = C_2H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot OH$.

N-Äthyl-N-tert.-amyl-hydroxylamin $C_7H_{17}ON = C_2H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N(OH) \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Zinkdiäthyl auf 2-Nitro-propan in Äther und Zers. des Reaktionsproduktes mit Wasser (BEWAD, Ж. **32**, 490; *J. pr.* [2] **63**, 218). — Flüssig. Kp_{760}: 156—160°; Kp_{12}: 58,5—60,5°. D_0^0: 0,8912. — Bei der Oxydation mit Kupfersulfat resultieren Acetaldehyd, Aceton, Methyläthylketon (?), tert.-Amylamin $C_2H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH_2$, Äthyl-tert.-amyl-amin $C_2H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$, eine Nitrosoverbindung vom Schmelzpunkt 43—43,5° und NH_3. Bei der Behandlung mit Zink und Schwefelsäure erhält man Äthyl-tert.-amyl-amin. — $C_7H_{17}ON + HCl$. Krystalle. F: 83°. — $C_7H_{17}ON + HBr$. Krystalle. F: 106—108°.

4. ***3-Hydroxylamino-2-methyl-butan, γ-Hydroxylamino-β-methyl-butan, N-[Methylisopropylcarbin]-hydroxylamin, N-[α.β-Dimethyl-propyl]-hydroxylamin*** $C_5H_{13}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot OH$.

N-Isopropyl-N-[methylisopropyl-carbin]-hydroxylamin, N-Isopropyl-N-[α.β-dimethyl-propyl]-hydroxylamin $C_8H_{19}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot N(OH) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Isopropylzinkjodid auf Nitroäthan in Äther und Zers. des Reaktionsproduktes mit Wasser (BEWAD, *B.* **40**, 3068; Ж. **39**, 954). — Flüssigkeit von kaustisch-bitterem Geschmack. Kp_8: 60—63°. D_0^0: 0,8908; D_0^{20}: 0,8736. — Reduziert Kupfer-, Quecksilber- und Silbersalze. Gibt mit Zinn und Salzsäure Isopropyl-[α.β-dimethyl-propyl]-amin. — $C_8H_{19}ON + HCl$. Sintert bei 104°; F: 107—110°. — $C_8H_{19}ON + HBr$. Sintert bei 100°; F: 103—105°.

6. Hydroxylamine $C_6H_{15}ON$.

1. ***3-Hydroxylamino-hexan, γ-Hydroxylamino-hexan, N-[Äthylpropylcarbin]-hydroxylamin*** $C_6H_{15}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot NH \cdot OH$.

N-Propyl-N-[äthylpropylcarbin]-hydroxylamin $C_9H_{21}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot N(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Zinkdipropyl auf 1-Nitro-propan in Äther und Zers. der Reaktionsmasse mit Eiswasser (BEWAD, Ж. **32**, 518; *J. pr.* [2] **63**, 229). — Flüssig. Kp: 185°; Kp_{14}: 95—97°. D_0^0: 0,8815; D_0^{20}: 0,8637. — $C_9H_{21}ON + HCl$. Hygroskopische Krystalle. F: 52—54°. — $C_9H_{21}ON + HBr$. F: 44—45°.

2. ***2-Hydroxylamino-2-methyl-pentan, β-Hydroxylamino-β-methyl-pentan, N-[Dimethylpropylcarbin]-hydroxylamin, N-[α.α-Dimethyl-butyl]-hydroxylamin*** $C_6H_{15}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot OH$.

N-Propyl-N-[dimethylpropylcarbin]-hydroxylamin, N-Propyl-N-[α.α-dimethyl-butyl]-hydroxylamin $C_9H_{21}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Zinkdipropyl auf 2-Nitro-propan in Äther und Zers. der Reaktionsmasse mit Eiswasser (BEWAD, Ж. **32**, 523; *J. pr.* [2] **63**, 234). — Flüssig. Kp_{7-8}: 74—77°. Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Solvenzien. — Bei der Oxydation mit Kupfersulfat erhält man Propionaldehyd, Aceton, Methylpropylketon, eine Nitrosoverbindung, Amine und NH_3. — $C_9H_{21}ON + HCl$. F: 77—81°.

7. Hydroxylamine $C_7H_{17}ON$.

1. ***4-Hydroxylamino-2-methyl-hexan, δ-Hydroxylamino-β-methyl-hexan, N-[Äthylisobutylcarbin]-hydroxylamin*** $C_7H_{17}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot NH \cdot OH$.

N-Äthyl-N-[äthylisobutylcarbin]-hydroxylamin $C_9H_{21}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot N(OH) \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Zinkdiäthyl auf 4-Nitro-2-methyl-butan in Äther und Zers. des Reaktionsproduktes mit Eiswasser (BEWAD, Ж. **32**, 500; *J. pr.* [2] **63**, 212). — Sirupöse Flüssigkeit. Kp_{12-13}: 91,5—93,5°. D_0^0: 0,8797; D_0^{20}: 0,8641. — Bei der Oxydation mit Kupfersulfat resultieren Acetaldehyd, Äthylisobutylketon, Spuren von Isovaleraldehyd, [Äthylisobutylcarbin]-amin und Äthyl-[äthyl-isobutylcarbin]-amin $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot NH \cdot C_2H_5$. — $C_9H_{21}ON + HCl$. Hygroskopische Masse. F: 66—74°.

2. ***3-Hydroxylamino-3-äthyl-pentan, γ-Hydroxylamino-γ-äthyl-pentan, N-[Triäthylcarbin]-hydroxylamin*** $C_7H_{17}ON = (C_2H_5)_3C \cdot NH \cdot OH$. *B.* Durch Einw. von überschüssigem Zinkdiäthyl auf Chlorpikrin in Äther und Zers. des Reaktionsproduktes mit Wasser (neben anderen Produkten) (BEWAD, Ж. **32**. 529; *J. pr.* [2] **63**, 237). — Feinkrystallinisch. F: 68,5—69,5°. Kp: 185° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, mischbar mit Äther und Benzol. — Bei der Reduktion mit Zink und Schwefelsäure entsteht 3-Amino-3-äthyl-pentan. — $C_7H_{17}ON + HCl$. Prismen. F: 146—146,5°.

B. Dihydroxylamine.

1.2-Bis-hydroxylamino-äthan(?), Äthylendihydroxylamin(?) $C_2H_8O_2N_2 = HO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot OH$ (?) s. Bd. I, S. 761, Z. 2 v. u.

C. Oxy-hydroxylamine.

(Verbindungen, die zugleich Alkohole und Hydroxylamine sind.

1. Hydroxylaminoderivat einer Dioxy-Verbindung.

Hydroxylaminoderivat des 2-Methyl-propandiols-(1.3) $C_4H_{10}O_2 = (HO \cdot CH_2)_2CH \cdot CH_3$.

2-Hydroxylamino-2-methyl-propandiol-(1.3), α.γ-Dioxy-β-hydroxylamino-β-methyl-propan, N-[Dioxy-tert.-butyl]-hydroxylamin $C_4H_{11}O_3N = (HO \cdot CH_2)_2C(CH_3) \cdot NH \cdot OH$. *B.* Aus 2-Nitro-2-methyl-propandiol-(1.3) (Bd. I, S. 480) durch Reduktion mit Natriumamalgam in Gegenwart von Aluminiumsulfat (PILOTY, RUFF, *B.* **30**, 2058). — Flache, an den Enden zugeschärfte Prismen (aus Alkohol-Äther). F: 122—123° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin. Schmeckt süß. — Reagiert alkalisch. Wird von HgO zu Acetylcarbinoloxim $OH \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$ (Bd. I, S. 823) oxydiert. — Oxalat $2C_4H_{11}O_3N + C_2H_2O_4$. Derbe, quadratische, sehr hygroskopische Säulen (aus 95%igem Alkohol). F: 95—96°. Zersetzt sich oberhalb 100°. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Essigester, unlöslich in Äther und Benzol. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

2. Hydroxylaminoderivat einer Trioxy-Verbindung.

Hydroxylaminoderivat des 2-Methylol-propandiols-(1.3) $C_4H_{10}O_3$ = (HO·$CH_2)_3$CH.

2-Hydroxylamino-2-methylol-propandiol-(1.3), *α.γ*-**Dioxy-*β*-hydroxylamino-*β*-oxymethyl-propan, N-[Trioxy-tert.-butyl]-hydroxylamin, „Isobutylglyceryl-*β*-hydroxylamin"** $C_4H_{11}O_4N$ = (HO·$CH_2)_3$C·NH·OH. *B.* Bei der Reduktion von 2-Nitro-2-methylol-propandiol-(1.3) (HO·$CH_2)_3$C·NO_2 (Bd. I, S. 520) mit Natriumamalgam in Gegenwart von Aluminiumsulfat (PILOTY, RUFF, *B.* **30**, 1658). — Prismen (aus Alkohol). F: 140°. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Methylalkohol, ziemlich schwer in Alkohol und Aceton, fast unlöslich in Äther. Schmeckt süßlich. Reagiert alkalisch. — Reduziert FEHLINGsche Lösung schon in der Kälte. Gibt bei der Oxydation mit HgO das Dioxyaceton-oxim (Bd. I, S. 848) neben CH_2O. Wird in alkoh. Lösung von Benzolsulfochlorid grünblau, in wäßr. von $FeCl_3$ erst braun, dann vorübergehend blau gefärbt. — Oxalat $2C_4H_{11}O_4N+C_2H_2O_4$. Blättchen (aus Alkohol). F: 141° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Äthylalkohol und Methylalkohol. — Pikrat s. Syst. No. 523.

Triacetat $C_{10}H_{17}O_7N$ = (CH_3·CO·O·$CH_2)_3$·C·NH·OH. *B.* Durch Reduktion des Triacetats (CH_3·CO_2·$CH_2)_3$C·NO_2 (Bd. II, S. 148, Z. 11 v. u.) mit Aluminiumamalgam und Wasser (PILOTY, RUFF, *B.* **31**, 222). — Bei der Oxydation mit CrO_3 entsteht die Verbindung (CH_3·CO_2·$CH_2)_3$C·NO (Bd. II, S. 148, Z. 22 v. u.). — Saures Oxalat $C_{10}H_{17}O_7N+C_2H_2O_4$ $+ {}^1/_2H_2O$. Nadeln (aus Essigester). Schmilzt unter Aufschäumen bei ca. 95°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in Äther und Essigester.

N-Nitroso-N-[trioxy-tert.-butyl]-hydroxylamin $C_4H_{10}O_5N_2$ = (HO·$CH_2)_3$C·N(NO)·OH s. **[Trioxy-tert.-butyl]-nitrosohydroxylamin**, S. 574.

D. Oxo-hydroxylamine.

(Verbindungen, die zugleich Oxo-Verbindungen und Hydroxylamine sind.)

1. Hydroxylaminoderivat des 2-Methyl-pentanons-(4) $C_6H_{12}O$ = CH_3·CO·CH_2·CH($CH_3)_2$.

2-Hydroxylamino-2-methyl-pentanon-(4), *δ*-**Oxo-*β*-hydroxylamino-*β*-methyl-pentan, „Diacetonhydroxylamin"** $C_6H_{13}O_2N$ = CH_3·CO·CH_2·C($CH_3)_2$·NH·OH. *B.* Durch Einw. von Hydroxylamin auf Mesityloxyd in gekühltem Methylalkohol bei Gegenwart von Natriummethylat, neben 3.3.5-Trimethyl-dihydroisoxazol $\begin{matrix}(CH_3)_2C\cdot CH:C\cdot CH_3\\ NH\text{——}O\end{matrix}$ (Syst. No. 4191) und *α*- und *β*-Mesityloxim (HARRIES, JABLONSKI, *B.* **31**, 549, 1376). Aus *α*- und *β*-Mesityloxim-Hydrochlorid durch Kochen mit Wasser (H., GLEY, *B.* **32**, 1331). Durch Reduktion von 2-Nitro-2-methyl-pentanon-(4) (Bd. I, S. 693) mit Aluminiumamalgam in Äther (H., FERRARI, *B.* **36**, 659). — *Darst.* Durch Kochen von Mesityloxyd mit Hydroxylamin-Hydrochlorid und Wasser (H., GL., *B.* **31**, 1808). — Sehr hygroskopische Blätter (aus Petroleumäther). F: 52°; Kp_{9-10}: 94—95° (H., J.). Leicht löslich in Wasser und den meisten organischen Solvenzien (H., J.). — Reduziert FEHLINGsche Lösung in der Kälte langsam, beim Erwärmen sofort (H., J.). Wird von Quecksilberoxyd zu 2-Nitroso-2-methyl-pentanon-(4) (H., J.), von Salpetersäure zu 2-Nitro-2-methyl-pentanon-(4) (H., F.) oxydiert. Wird von Natriumamalgam in schwach saurer Lösung zu Diacetonalkamin CH_3·CH(OH)·CH_2·C($CH_3)_2$·NH_2 reduziert (H., J.). Liefert mit Phenylhydrazin ein Phenylhydrazon (H., F.). — Oxalat $2C_6H_{13}O_2N$ $+C_2H_2O_4$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 145—147° (H., J.). — Pikrat s. Syst. No. 523. — Chloroaurat und Chloroplatinat bilden sechsseitige Prismen (H., J.).

2. Hydroxylaminoderivat des 2.6-Dimethyl-heptanons-(4) $C_9H_{18}O$ = ($CH_3)_2$CH·CH_2·CO·CH_2·CH($CH_3)_2$.

2.6-Bis-hydroxylamino-2.6-dimethyl-heptanon-(4), *δ*-**Oxo-*β*.*ζ*-bis-hydroxylamino-*β*.*ζ*-dimethyl-heptan, „Triacetondihydroxylamin"** $C_9H_{20}O_3N_2$ = HO·NH·C($CH_3)_2$·CH_2·CO·CH_2·C($CH_3)_2$·NH·OH. *B.* Aus Phoron und freiem Hydroxylamin in methylalkoho-

lischer Lösung (HARRIES, LEHMANN, *B.* **30**, 2731). — Glashelle Prismen (aus Äther oder Petroläther) (H., FERRARI, *B.* **36**, 657 Anm.). F: 112—114° (H., F.). Kp_{20}: 135° (H., L.). Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Wasser, Petroläther und Benzol (H., L.), ziemlich schwer in Äther (H., F.). — Die wäßrige Lösung verändert sich nicht beim Kochen (H., L.). Wird von HgO zu Dinitrosodiisopropylaceton $ON\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot NO$ (Bd. I, S. 710) oxydiert (H., JABLONSKI, *B.* **31**, 550, 1379). Wird in saurer Lösung von Natriumamalgam zu Triacetonalkadiamin $H_2N\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot NH_2$ reduziert (H., L.). Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure entsteht Triacetondiamin $H_2N\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot NH_2$ (H., L.). Das salzsaure Salz gibt beim Kochen der wäßr. Lösung das Anhydrid $\begin{array}{c}(CH_3)_2C\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\\ NH\text{———}O\text{———}NH\end{array}$ (Syst. No. 4543) (H., L.). Triacetondihydroxylamin liefert ein Phenylhydrazon (H., F.). — Hydrochlorid. Hygroskopische Blättchen (aus Alkohol-Äther). Fängt bei 116° an, unter Zers. zu schmelzen und schäumt bei 130° auf. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (H., L.). — Oxalat $C_9H_{20}O_3N_2 + C_2H_2O_4$. Prismen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 165° unter Aufschäumen. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol (H., L.).

2.6-Bis-[nitrosohydroxylamino]-2.6-dimethyl-heptanon-(4) $C_9H_{18}O_5N_4 = HO\cdot N(NO)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot N(NO)\cdot OH$ s. S. 574.

E. Hydroxylamino-carbonsäuren.

Hydroxylaminoderivate der Monocarbonsäuren.

a) Hydroxylaminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n}O_2$.

1. Hydroxylaminoderivat der Äthansäure $C_2H_4O_2 = CH_3\cdot CO_2H$.

Hydroxylamino-äthansäure, Hydroxylamino-methan-carbonsäure, Hydroxylamino-essigsäure $C_2H_5O_3N = HO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei 15—20 Minuten langem Kochen einer wäßr. 5—10%igen Lösung von Isonitraminoessigsäure $HO\cdot N(NO)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ mit $^1/_{10}$ Vol. rauchender Salzsäure; man verdunstet im Vakuum, löst den zurückbleibenden Sirup in wenig Wasser und neutralisiert nahezu mit Ammoniak (W. TRAUBE, *B.* **28**, 2300). Bei kurzem Kochen von Isobenzaldoximessigsäure $C_6H_5\cdot CH\cdot N\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (über CH und N: >O<) (Syst. No. 4194) mit konz. Salzsäure (HANTZSCH, WILD, *A.* **289**, 309). — Tafeln (aus Alkohol) (T.). F: 135° (T.), 132° (H., W.). Ziemlich schwer löslich in Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol und Äther; leicht löslich in Säuren und Alkalien (T.). — Reduziert $AgNO_3$ und FEHLINGsche Lösung sofort, schon in der Kälte (H., W.). Gibt bei der Oxydation Oximinoessigsäure (H., W.). Wird durch $NaNO_2$ + Essigsäure in Isonitraminoessigsäure zurückverwandelt (T.).

Hydroxylamin-O-essigsäure $C_2H_5O_3N = H_2N\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$ s. Bd. III, S. 235.

Hydroxylamino-essigsäure-äthylester $C_4H_9O_3N = HO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Reduktion von Nitroessigsäureäthylester (Bd. II, S. 225) mit Aluminiumamalgam (WAHL, *Bl.* [3] **25**, 924). — Nur in Form seines Carbanilsäurederivates $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1631) isoliert.

2. Hydroxylaminoderivate der Propansäure $C_3H_6O_2 = CH_3 . CH_2 . CO_2H$.

2-Hydroxylamino-propannitril, α-Hydroxylamino-propionsäure-nitril $C_3H_6ON_2 = CH_3\cdot CH(NH\cdot OH)\cdot CN$. *B.* Beim Stehen von Acetaldoxim mit konz. Blausäure (v. MILLER, PLÖCHL, ROHDE, *B.* **25**, 2070). — Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 97°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, schwer in Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin.

β.β'-Hydroxylimino-dipropionsäure-dimethylester, N.N-Diäthyl-hydroxylamin-β.β'-dicarbonsäure-dimethylester $C_8H_{15}O_5N = HO\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Acrylsäuremethylester und Hydroxylamin, neben β.β'-Hydroxylimino-dipropionsäure-methylester-hydroxylamid (S. 543) (HARRIES, HAARMANN, *B.* **37**, 255). — Gelbliches Öl. Explodiert beim Erhitzen im Vakuum. — Reduziert FEHLINGsche Lösung. HgO oxydiert zu Acrylsäure-

methylester und β-Oximino-propionsäuremethylester (?). — $C_8H_{15}O_5N + HCl$. Vierseitige Blättchen. Sintert bei 82°; F: 92°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, unlöslich in Äther. — Saures Oxalat $C_8H_{15}O_5N + C_2H_2O_4 + H_2O$. Nadeln. Sintert bei 125°; F: 131—132°.

$\beta.\beta'$-Hydroxylimino-dipropionsäure-methylester-hydroxylamid $C_7H_{14}O_5N_2 = HO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Neben $\beta.\beta'$-Hydroxylimino-dipropionsäure-dimethylester bei 24-stdg. Stehen von molekularen Mengen Hydroxylamin und Acrylsäuremethylester in methylalkoh. Lösung; beim Einengen der Lösung im Wasserstoffstrome unter vermindertem Druck bei 40—50° scheidet sich zunächst das Hydroxylimino-dipropionsäure-methylester-hydroxylamid aus (HARRIES, HAARMANN, *B.* **37**, 254). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 124°. Leicht löslich in Wasser und Methylalkohol, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther und Kohlenwasserstoffen. Leicht löslich in Alkalien. Unbeständig. — Reduziert FEHLINGsche Lösung. Die wäßr. Lösung wird durch $FeCl_3$ dunkelrot gefärbt.

3. Hydroxylaminoderivate der Monocarbonsäuren $C_4H_8O_2$.

1. *Hydroxylaminoderivate der Butansäure* $C_4H_8O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

2-Hydroxylamino-butansäure-(1), α-Hydroxylamino-propan-α-carbonsäure, α-Hydroxylamino-buttersäure $C_4H_9O_3N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot OH)\cdot CO_2H$. S. auch den nachnächsten Artikel, 12 Zeilen weiter. — *B.* Man läßt das Nitril (s. u.) 3 Tage mit der 3-fachen Menge rauchender Salzsäure stehen (v. MILLER, PLÖCHL, *B.* **26**, 1548). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei 166—167° unter stürmischer Zers. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, Äther und Benzol, fast unlöslich in Alkohol. — Beim Schmelzen werden kohlensaures Ammonium und eine Pyridinbase abgespalten. Reduziert Silberlösung in der Kälte.

α-Hydroxylamino-butyronitril $C_4H_8ON_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot OH)\cdot CN$. *B.* Man schüttelt 10 g Propionaldoxim mit der Hälfte seines Volumens Blausäure gut durch und läßt das Gemisch 2 Tage stehen (v. M., P., *B.* **26**, 1548). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 86—87°. Leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther. — Reduziert Silberlösung schon in der Kälte. Wird von kalter rauchender Salzsäure in α-Hydroxylamino-buttersäure übergeführt. Konz. Schwefelsäure erzeugt in der Kälte α-Oximino-butyramid.

2- oder 3-Hydroxylamino-butansäure-(1), α- oder β-Hydroxylamino-propan-α-carbonsäure, α- oder β-Hydroxylamino-buttersäure $C_4H_9O_3N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot OH)\cdot CO_2H$ oder $CH_3\cdot CH(NH\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei 3-tägigem Stehen von Crotonsäure mit alkoh. Hydroxylamin (POSNER, *B.* **36**, 4316; vgl. P., *B.* **38**, 2316). — Krystalle (aus heißem Alkohol). F: 144°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, ziemlich schwer in Wasser. Leicht löslich in Sodalösung. — Reduziert FEHLINGsche Lösung in der Kälte.

2. *Hydroxylaminoderivate der Methylpropansäure* $C_4H_8O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CO_2H$.

2-Hydroxylamino-methylpropansäure, β-Hydroxylamino-propan-β-carbonsäure, α-Hydroxylamino-isobuttersäure $C_4H_9O_3N = (CH_3)_2C(NH\cdot OH)\cdot CO_2H$.

a) Angaben von Münch.

B. Man erwärmt 1 Tl. α-Hydroxylamino-isobuttersäurenitril (S. 544) mit einem Gemisch von 8 Tln. konz. Schwefelsäure und 5,3 Tln. Wasser 2—3 Stdn. auf 80—85° (MÜNCH, *B.* **29**, 64). — Tafeln (aus Alkohol). F: 168° (unter Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Äther.

b) Angaben von Gomberg.

B. Durch Spaltung der α-Isonitramino-isobuttersäure mit Salzsäure (GOMBERG, *A.* **300**. 75). — Existiert in zwei Modifikationen: 1. Rhomboeder. F: 195—196°. 2. Weiße Prismen, die bei 260° noch nicht geschmolzen sind. Die erste geht beim Kochen mit Wasser manchmal in die zweite über. Unlöslich in kaltem Alkohol, Äther und Chloroform, löslich in heißem Wasser. Reduziert Silberlösung und FEHLINGsche Lösung. Liefert mit Natriumnitrit in verd. Essigsäure bei Gegenwart von Bleiacetat wieder isonitramino-isobuttersaures Blei.

α-Hydroxylamino-isobuttersäure-methylester $C_5H_{11}O_3N = (CH_3)_2C(NH\cdot OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Von GOMBERG (*A.* **300**, 77) wurde eine Verbindung als α-Nitroso-isobuttersäure-methylester beschrieben, welche nach den Ausführungen von PILOTY, v. SCHWERIN (*B.* **34**, 1868) möglicherweise als α-Hydroxylamino-isobuttersäure-methylester anzusehen ist.

α-Hydroxylamino-isobuttersäure-äthylester $C_6H_{13}O_3N = (CH_3)_2C(NH\cdot OH)CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Lösen des α-Hydroxylamino-isobutyriminoäthyläther-Bis-hydrochlorids (S. 544) in Wasser (PILOTY, v. SCHWERIN, *B.* **34**, 1867). — Grünliches Öl. Löslich in Wasser. Wird beim Erwärmen blau.

Von GOMBERG (*A.* **300**, 80) wurde eine Verbindung als α-Nitroso-isobuttersäureäthylester beschrieben, welche nach PILOTY, v. SCHWERIN (*B.* **34**, 1868) wahrscheinlich α-Hydroxylamino-isobuttersäure-äthylester gewesen ist.

α-Hydroxylamino-isobutyramid $C_4H_{10}O_2N_2 = (CH_3)_2C(NH\cdot OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Stehen des α-Hydroxylamino-isobutyronitrils mit 5—6 Tln. konz. Salzsäure (v. MILLER, PLÖCHL, MÜNCH, *B.* **26**, 1552; MÜ., *B.* **29**, 63). — *Darst.* Man leitet HCl bei 0° bis zur Sättigung in eine Lösung des α-Hydroxylamino-isobuttersäure-nitrils in 10 Tln. Wasser (PILOTY, v. SCHWERIN, *B.* **34**, 1866). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 114° (Zers.) (MÜ.). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Äther (MÜ.). — Zerfällt beim Eindampfen mit Salzsäure in Aceton, CO_2, NH_4Cl und sehr wenig α-Hydroxylamino-isobuttersäure (MÜ.). — $C_4H_{10}O_2N_2 + HCl$. Krystalle. Monoklin (v. HAUSHOFER, *B.* **29**, 63). Schmilzt bei 210° unter vollständiger Zers.; sehr wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol usw. (MÜ.).

α-Hydroxylamino-isobutyriminoäthyläther $C_6H_{14}O_2N_2 = (CH_3)_2C(NH\cdot OH)\cdot C(:NH)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Das Bis-hydrochlorid entsteht beim Sättigen von 100 g α-Hydroxylamino-isobutyronitril in 900 ccm $100^0/_0$igem Alkohol mit trocknem Chlorwasserstoff bei 0° (P., v. SCH., *B.* **34**, 1867). — Bishydrochlorid $C_6H_{14}O_2N_2 + 2HCl$. F: ca. 108° (Zers.). Läßt sich nicht umkrystallisieren. Sehr wenig löslich in warmem Alkohol, unlöslich in Äther. Gibt beim Lösen in Wasser α-Hydroxylamino-isobuttersäure-äthylester.

α-Hydroxylamino-isobutyronitril $C_4H_8ON_2 = (CH_3)_2C(NH\cdot OH)\cdot CN$. *B.* Aus Acetoxim mit konz. Blausäure (v. MILLER, PLÖCHL, MÜNCH, *B.* **25**, 2070; *B.* **26**, 1552). — *Darst.* Durch Stehen von 20 g reinem Acetoxim mit 7,5 g wasserfreier Blausäure bis zu beginnender Braunfärbung (MÜNCH, *B.* **29**, 62). — Tafeln (aus Äther). Monoklin (MÜ.). F: 98,5° (MÜ.). Ziemlich leicht löslich in Äther, nicht in Petroläther (MÜ.). Zersetzt sich beim Liegen an der Luft (MÜ.). — Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte (MÜ.). Wird durch Chlor in wäßr. Lösung zu α-Nitroso-isobutyronitril oxydiert (PILOTY, v. SCHWERIN, *B.* **34**, 1864). Mit konz. Salzsäure entsteht α-Hydroxylamino-isobuttersäure-amid (MÜ.).

α-Hydroxylamino-isobutyramidin $C_4H_{11}ON_3 = (CH_3)_2C(NH\cdot OH)\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid wird erhalten, wenn man in eine Suspension von 300 g α-Hydroxylamino-isobutyriminoäther-Bis-hydrochlorid (s. o.) in 2 Liter $100^0/_0$igen Alkohols unter häufigem Schütteln einen langsamen Strom von trocknem Ammoniak einleitet; als Nebenprodukt entsteht ein bei 221° schmelzender Körper, der durch Wasser unter Abspaltung von Ammoniak in eine bei 245° schmelzende Verbindung verwandelt wird (PILOTY, v. SCHWERIN, *B.* **34**, 1868). — $C_4H_{11}ON_3 + HCl$. F: ca. 154° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. Wird durch Chlor in das α-Nitroso-isobutyramidin-Hydrochlorid (Bd. II, S. 298) verwandelt. Bei der Einw. von Permanganat entsteht eine in violetten Nadeln krystallisierende Verbindung. Die wäßr. Lösung wird an der Luft durch Manganosalzlösung und Natronlauge tief violett, durch $FeSO_4 + NH_3$ sowie durch PbO_2 + Natronlauge tiefblau gefärbt.

4. Hydroxylaminoderivate der Pentansäure $C_5H_{10}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

2-Hydroxylamino-pentansäure-(1), α-Hydroxylamino-butan-α-carbonsäure, α-Hydroxylamino-n-valeriansäure $C_5H_{11}O_3N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot OH)\cdot CO_2H$. *B.* Man läßt 20 g des α-Hydroxylamino-n-valeronitrils 3 Tage lang mit 80 g konz. Salzsäure stehen (v. MILLER, PLÖCHL, OSTHELDER, *B.* **26**, 1553). Beim Kochen von α-Isonitramino-n-valeriansäure mit Salzsäure (W. TRAUBE, *B.* **28**, 2300). — Blättchen (aus Wasser). F: 156° (Zers.) (v. M., P., O.). Leicht löslich in heißem Wasser, schwerer in kaltem Wasser und in Alkohol, unlöslich in Äther, Petroläther und Benzol (v. M., P., O.). — Wird durch $NaNO_2$ + Essigsäure in Isonitraminovaleriansäure zurückverwandelt (T.).

α-Hydroxylamino-n-valeronitril $C_5H_{10}ON_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot OH)\cdot CN$. *B.* Bei 2-tägigem Stehen von Butyraldoxim mit überschüssiger, fast wasserfreier Blausäure (v. MILLER, PLÖCHL, OSTHELDER, *B.* **26**, 1553). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 102°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser, Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther. — Gibt mit konz. Schwefelsäure α-Oximino-n-valeriansäure-amid. Wird von konz. Salzsäure zu α-Hydroxylamino-n-valeriansäure verseift.

5. Hydroxylaminoderivate der 2-Methyl-pentansäure-(5) $C_6H_{12}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

4-Hydroxylamino-2-methyl-pentansäure-(5), α-Hydroxylamino-γ-methyl-butan-α-carbonsäure, α-Hydroxylamino-isobutylessigsäure, α-Hydroxylamino-isocapronsäure $C_6H_{13}O_3N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot OH)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Auflösen des α-Hydroxylamino-isocapronitrils (S. 545) in rauchender Salzsäure (v. MILLER, PLÖCHL, SLEPJAN, *B.* **26**, 1556). — Säulen (aus Wasser). F: 151° (Zers.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther, Petroläther und Benzol.

α-**Hydroxylamino-isocapronitril** $C_6H_{12}ON_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot OH)\cdot CN$. *B.* Bei 2-tägigem Stehen von Isovaleraldoxim mit höchst konz. Blausäure (v. MILLER, PLÖCHL, SLEPJAN, *B.* **26**, 1555). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 103—104°. Unlöslich in Petroläther, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton, Benzol und Eisessig. — Geht beim Stehen mit konz. Schwefelsäure in *α*-Oximino-isocapronsäure-amid über. Gibt mit rauchender Salzsäure *α*-Hydroxylamino-isocapronsäure.

6. Hydroxylaminoderivate der Octansäure $C_8H_{16}O_2 = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CO_2H$.

2-Hydroxylamino-octansäure-(1), *α*-Hydroxylamino-heptan-*α*-carbonsäure, *α*-Hydroxylamino-n-caprylsäure $C_8H_{17}O_3N = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(NH\cdot OH)\cdot CO_2H$. *B.* Bei 2-tägigem Stehen des *α*-Hydroxylamino-caprylsäure-nitrils mit 4—5 Tln. rauchender Salzsäure (v. MILLER, PLÖCHL, SCHNEEFUSS, *B.* **26**, 1558). — Krystalle (aus Alkohol). F: 168°. Schwer löslich in Benzol, unlöslich in Äther.

α-**Hydroxylamino-n-caprylsäure-nitril** $C_8H_{16}ON_2 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(NH\cdot OH)\cdot CN$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von Önanthaldoxim mit einem großen Überschuß von höchst konz. Blausäure (v. MILLER, PLÖCHL, SCHNEEFUSS, *B.* **26**, 1557). — Papierähnliche Masse (aus Äther + Petroläther). F: 92—93°.

b) Hydroxylaminoderivat einer Monocarbonsäure $C_nH_{2n-2}O_2$.

Hydroxylaminoderivat der 2-Methyl-buten-(1)säure $C_5H_8O_2 = CH_2:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

3-Hydroxylamino-2-methyl-buten-(1)-säure-äthylester, „*β*-Hydroxylamino-dimethylacrylsäure-äthylester" $C_7H_{13}O_3N = CH_2:C(CH_3)\cdot CH(NH\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Reduktion von „*β*-Nitrodimethylacrylsäureäthylester" (Bd. II, S. 427) mit Aluminiumamalgam (BOUVEAULT, WAHL, *Bl.* [3] **25**, 917). — Nur in Form seines Carbanilsäurederivates (Syst. No. 1631) isoliert.

X. Hydrazine.

A. Monohydrazino-kohlenwasserstoffe.

Monohydrazine $C_nH_{2n+4}N_2$.

1. Hydrazinomethan, Methylhydrazin $CH_6N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Beim Schütteln von wäßr. überschüssiger Hydrazinhydrat-Lösung mit Methyljodid in der Kälte (HARRIES, HAGA, *B.* **31**, 60). Bei der Reduktion von Diazomethan (Syst. No. 3461) mit Natriumamalgam und Alkohol (v. PECHMANN, *B.* **28**, 859). Aus Azomethan $CH_3 \cdot N:N \cdot CH_3$ durch Spaltung mit Salzsäure, neben Formaldehyd (THIELE, *B.* **42**, 2580). Bei der Reduktion von 4-Amino-1.2.4-triazol $\begin{matrix} CH\text{——}N \cdot NH_2 \\ N \cdot N:CH \end{matrix}$ (Syst. No. 3798) mit Zinkstaub und Essigsäure (HANTZSCH, SILBERRAD, *B.* **33**, 84). — *Darst.* Man übergießt 1 Tl. N-Nitroso-N-methylharnstoff mit 6 Tln. kaltem Wasser und $2^1/_2$ Tln. Eisessig und fügt bei 5—15° allmählich 4 Tle. Zinkstaub hinzu; man dampft die vom Zinkstaub abfiltrierte Flüssigkeit mit der gleichen Menge konz. Salzsäure zum Sirup ein und kocht dann mit der 3-fachen Menge konz. Salzsäure 12 Stdn. lang am Kühler. Hierauf fügt man unter Kühlung konz. Natronlauge hinzu, bis alles Zinkhydroxyd wieder gelöst ist, und destilliert im Dampfstrom. Das Destillat wird zur Entfernung von gebildetem NH_3 und Methylamin 6—8 Stdn. am Kühler gekocht, dann mit so viel Schwefelsäure versetzt, wie zur Bildung des sauren Sulfats erforderlich ist, und zum Sirup eingedampft. Das durch Zusatz von absol. Alkohol gefällte saure Sulfat krystallisiert man aus verd. Alkohol um und scheidet daraus durch konz. Natronlauge und festes Natron das freie Methylhydrazin ab, das man abdestilliert. Nachdem man das Destillat 24 Stdn. mit festem Natron stehen gelassen hat, destilliert man und entfernt die letzten Teile anhängenden Wassers durch 12-stdg. Erhitzen mit Bariumoxyd im geschlossenen Rohr im Wasserbade (v. BRÜNING, *A.* **253**, 7).

Flüssigkeit, deren Geruch an Methylamin erinnert. Äußerst hygroskopisch (v. BR.). Kp_{745}: 87° (korr.) (v. BR.). Löst sich unter starker Wärmeentwicklung in Wasser (v. BR.). Mischbar mit Alkohol und Äther (v. BR.). — Reduziert FEHLINGsche Lösung schon in der Kälte (v. BR.). Wird von salpetriger Säure zerstört (v. BR.). Die Lösung des schwefelsauren Salzes gibt mit Eisenchlorid und etwas Nitrit eine Violettfärbung (TH.). Methylhydrazin vereinigt sich mit Benzaldehyd zu Tribenzal-bis-methylhydrazin $C_6H_5 \cdot CH[N(CH_3) \cdot N:CH \cdot C_6H_5]_2$ und Benzalmethylhydrazin $CH_3 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ (HARRIES, HAGA). Gibt mit der berechneten Menge Benzoesäureanhydrid in wäßr. kalter Lösung N-Methyl-N-benzoylhydrazin (Syst. No. 935), mit einem Überschuß von Benzoesäureanhydrid N-Methyl-N.N'-dibenzoyl-hydrazin (Syst. No. 935) (MICHAELIS, HADANCK, *B.* **41**, 3289). Das neutrale Sulfat setzt sich mit Kaliumcyanat zu 2-Methyl-semicarbazid $CH_3 \cdot N(CO \cdot NH_2) \cdot NH_2$ um (v. BR.). Methylhydrazin reagiert mit Äthylisocyanat unter Bildung von 2-Methyl-4-äthyl-semicarbazid $CH_3 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_2H_5) \cdot NH_2$ (BUSCH, OPFERMANN, WALTHER, *B.* **37**, 2323). Mit Methylsenföl entsteht 2.4-Dimethyl-thiosemicarbazid $CH_3 \cdot N(CS \cdot NH \cdot CH_3) \cdot NH_2$ (BU., O., WA., *B.* **37**, 2319). Methylhydrazin liefert mit Schwefelkohlenstoff unter starker Erwärmung methylhydrazindithiocarbonsaures Methylhydrazin $CH_3 \cdot N_2H_2 \cdot CS_2H + CH_3 \cdot NH \cdot NH_2$ (M., H., *B.* **41**, 3287). Mit CS_2 und alkoh. Kali entsteht das Kaliumsalz $\begin{matrix} CH_3 \cdot N\text{——}N \\ CS \cdot S \cdot C \cdot SK \end{matrix}$ (Syst. No. 4560) (BUSCH, *J. pr.* [2] **60**, 27, 51). — Methylhydrazin wirkt stark ätzend auf die Haut (v. BRÜNING). Wirkt auf niedere Tierformen, Bakterien und Mycelpilze giftig (LOEW, *B. Ph. P.* **4**, 247). Ist keine Stickstoffquelle für Aspergillus niger (LOEW; vgl. dagegen CZAPEK, *B. Ph. P.* **3**, 49).

$CH_6N_2 + H_2SO_4$. Krystalle (aus Methylalkohol). F: 142° (TH.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (v. BR.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — Oxalat $8CH_6N_2+7C_2H_2O_4$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 166°. Leicht löslich in Wasser, ist unlöslich in absol. Alkohol (HARRIES, HAGA).

N.N-Dimethyl-hydrazin $C_2H_8N_2 = (CH_3)_2N\cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von 1—1,5 Mol.-Gew. Methyljodid auf 2 Mol.-Gew. in Wasser gelösten Hydrazinhydrates, neben anderen Produkten (HARRIES, HAGA, *B.* **31**, 60). Aus Dimethylnitrosamin (S. 84) durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure (RENOUF, *B.* **13**, 2171). Durch Reduktion von Dimethylnitramin (S. 85) mit Zinkstaub und Essigsäure (FRANCHIMONT, *R.* **3**, 427). Bei der trocknen Destillation von Trimethylhydrazoniumhydroxyd $(CH_3)_3N(OH)\cdot NH_2$ unter 150 mm Druck, neben anderen Produkten (HARRIES, HAGA, *B.* **31**, 58). — Stark ammoniakalisch riechende, sehr hygroskopische Flüssigkeit. Kp_{717}: 62,5° (R.); $Kp_{752,5}$: 62,2 bis 63,9° (BRÜHL, *B.* **30**, 160). D^{11}: 0,801 (R.); $D^{22,3}$: 0,7914 (B., *B.* **30**, 160; *Ph. Ch.* **22**, 388). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (R.). $n_{\alpha}^{22,3}$: 1,40503; $n_{D}^{22,3}$: 1,40753; $n_{\gamma}^{22,3}$: 1,41990 (B.). Salzbildung mit Nitrophenolen, mit HCN und mit H_2S bei tiefer Temp.: PETERS, *B.* **39**, 2783; **40**, 1478. — Dimethylhydrazin wird von HgO zu Tetramethyltetrazon $(CH_3)_2N\cdot N:N\cdot N(CH_3)_2$ oxydiert (R.). Zerfällt mit salpetriger Säure in N_2O und Dimethylamin (R.). Gibt mit Kaliumpyrosulfat N.N-dimethylhydrazin-sulfonsaures Kalium $(CH_3)_2N\cdot NH\cdot SO_3K$ (R.). Liefert mit Schwefelkohlenstoff das Dimethylhydrazinsalz der Dimethylhydrazin-dithiocarbonsäure (R.). Vereinigt sich mit Phenylisocyanat zu 1.1-Dimethyl-4-phenyl-semicarbazid (R.).

$2C_2H_8N_2 + H_2S$. Pulver. Zersetzt sich zwischen —50° und —40° (P., *B.* **40**, 1481). — $C_2H_8N_2 + HCl$ (R.). — $C_2H_8N_2 + 2HCl$. Krystalle (R.). — $2C_2H_8N_2 + H_2SO_4$. Nadeln. F: 105° (R.). — $C_2H_8N_2 + CHN$. Nadeln. Zersetzt sich zwischen 0° und —10°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Aceton und Petroläther (P., *B.* **39**, 2784). — Oxalat $C_2H_8N_2 + C_2H_2O_4$. Platten (aus Alkohol). F: 142—143° (HARRIES, HAGA). Leicht löslich in Wasser, schwer in Äther (R.). Löslich in 45 Tln. siedendem Alkohol (HARRIES, HAGA). — $2C_2H_8N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (R.).

N.N'-Dimethyl-hydrazin, Methanhydrazomethan, Hydrazomethan $C_2H_8N_2 = CH_3\cdot NH\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Durch Methylierung des N.N'-Diformyl-hydrazins und Verseifung des entstandenen N.N'-Diformyl-N.N'-dimethyl-hydrazins (HARRIES, KLAMT, *B.* **28**, 504; HAR., HAGA, *B.* **31**, 63; THIELE, *B.* **42**, 2577). Aus Azomethan (S. 562) durch Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge oder Natriumamalgam (TH., *B.* **42**, 2580). Durch Kochen von 1-Methyl-pyrazol-jodmethylat mit starker Kalilauge (KNORR, KÖHLER, *B.* **39**, 3259). Durch Erhitzen von 1.2.3-Trimethyl-pyrazolon $\begin{matrix} CH_3\cdot C:CH\cdot CO \\ CH_3\cdot N\text{———}N\cdot CH_3 \end{matrix}$ (Syst. No. 3561) mit alkoh. Kalilauge auf 190° (KN., *B.* **39**, 3267). — *Darst.* Man suspendiert 44 g N.N'-Diformyl-hydrazin in 125 ccm Wasser und versetzt allmählich mit 400 ccm $2^1/_2$-n-Natronlauge und 96 ccm Dimethylsulfat, die Temp. bei cà. 20° haltend; nach beendeter Methylierung dampft man stark ein, fügt $1^1/_2$—2 Vol. rauchende Salzsäure hinzu, dampft wieder möglichst stark ab, versetzt mit überschüssiger konz. Natronlauge und treibt das Dimethylhydrazin mit Wasserdampf über (THIELE, *B.* **42**, 2576). — Leicht bewegliche, sehr hygroskopische Flüssigkeit vom charakteristischen Geruch der aliphatischen Hydrazine, welche an der Luft raucht und sich allmählich gelb färbt (KN., KÖ.). Kp_{753}: 80—81° (KN.); Kp_{747}: 81° (korr.) (KN., KÖ.). D_4^{20}: 0,8274; n_D^{20}: 1,4209 (KN., KÖ.). Mischbar mit Wasser (unter starker Wärmeentwicklung), Alkohol und Äther (KN., KÖ.). Greift Kork, Kautschuk und die Epidermis stark an (KN., KÖ.). Die Dämpfe brennen bei der Entzündung mit schwach leuchtender Flamme; Gemische mit Luft explodieren unter starker Rußabscheidung (KN., KÖ.). — Reduziert FEHLINGsche Lösung (KN., KÖ.). Wird (als salzsaures Salz) von K_2CrO_4 zu Azomethan oxydiert (THIELE). Liefert bei der Einw. von salpetriger Säure Azomethan (KN., WEIDEL, *B.* **42**, 3523 Anm. 4). Die wäßr. Lösung des Bis-hydrochlorids gibt mit Eisenchlorid und etwas Natriumnitrit eine indigoblaue Färbung (TH.) Liefert mit Pikrylchlorid in alkoh. Lösung N.N'-Dimethyl-N-pikryl-hydrazin (KN., KÖ.). Mit Benzoylchlorid und Alkalilauge entsteht N.N'-Dimethyl-N.N'-dibenzoyl-hydrazin (KN., KÖ.). Beim Eindampfen von salzsaurem N.N'-Dimethyl-hydrazin mit 1 Mol.-Gew. Kaliumcyanat entsteht 1.2-Dimethyl-semicarbazid (KN., KÖ.). N.N'-Dimethyl-hydrazin reagiert mit Phenylisocyanat unter Bildung von N.N'-Dimethyl-hydrazin-N.N'-dicarbonsäuredianilid (KN., KÖ.). Mit Phenylsenföl entsteht 1.2-Dimethyl-4-phenyl-thiosemicarbazid (KN., KÖ.).

$C_2H_8N_2 + 2HCl$. Prismen (aus Wasser). F: 168° (Zers.) (THIELE). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in absol. Alkohol, sehr wenig in rauchender Salzsäure und chlorwasserstoffhaltigem Alkohol (TH.). — $C_2H_8N_2 + H_2SO_4$. Zerfließliche Tafeln (aus Alkohol). Sintert bei 100°; F: 120° (KN., KÖ.). Schwer löslich in Alkohol (HAR., KL.). — Oxalat $C_2H_8N_2 +$

$C_2H_2O_4$. Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmilzt gegen 118° nach vorhergehendem Sintern (KN., Kö.), bei 132° (HAR., HAGA). Löslich in 60 Tln. absol. Alkohol (HAR., HAGA). — Pikrat s. Syst. No. 523. — Pikrolonat s. Syst. No. 3561.

N.N-Dimethyl-hydrazin-hydroxymethylat, N.N.N-Trimethyl-hydrazoniumhydroxyd, Trimethylazoniumhydroxyd $C_3H_{12}ON_2 = (CH_3)_3N(OH)\cdot NH_2$. *B.* Das Jodid entsteht, wenn man Hydrazinhydrat in wäßr. Lösung mit Methyljodid und Kali behandelt; man zerlegt das Jodid mit Silberoxyd (HARRIES, HAGA, *B.* **31**, 57). — Weiße strahlige Masse von stark alkal. Reaktion. Zieht begierig CO_2 an. — Liefert bei der trocknen Destillation unter 150 mm Druck N.N-Dimethyl-hydrazin, Dimethylamin, NH_3 und eine die Augen heftig angreifende Substanz. Reduziert nicht FEHLINGsche Lösung. Liefert beim Schütteln mit Methyljodid und Kalilauge das Jodid zurück. Das Jodid gibt bei 6-stdg. Erhitzen mit Methyljodid in Methylalkohol auf 125—130° Tetramethylammoniumjodid.

Salze. Chlorid $C_3H_{11}N_2\cdot Cl$. *B.* Beim Digerieren des in Wasser gelösten Jodides mit überschüssigem AgCl. Hygroskopische weiße Masse. — Jodid $C_3H_{11}N_2\cdot I$. Gefiederte Blättchen. Schmilzt gegen 235° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Amylalkohol.

Azomethan $C_2H_6N_2 = CH_3\cdot N:N\cdot CH_3$ s. S. 562.

N.N'-Diformyl-N-methyl-hydrazin $C_3H_6O_2N_2 = CH_3\cdot N(CHO)\cdot NH\cdot CHO$. *B.* Ein Gemisch von 10 g schwefelsaurem Methylhydrazin mit 9,5 Tln. trocknem Natriumformiat wird $1^1/_2$ Stdn. auf 100° erhitzt, nach dem Erkalten das Reaktionsprodukt mit Alkohol extrahiert und die alkoh. Lösung auf dem Wasserbade eingedampft (PELLIZZARI, SOLDI, *G.* **35** I, 385). — Krystalle. Erweicht bei 55°, schmilzt bei 60°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, sehr wenig in Äther. Liefert beim Erhitzen mit Formamid 1-Methyl-1.2.4-triazol.

N.N'-Diformyl-N.N'-dimethyl-hydrazin $C_4H_8O_2N_2 = CH_3\cdot N(CHO)\cdot N(CHO)\cdot CH_3$. *B.* Zu einer Lösung von 44 g N.N'-Diformyl-hydrazin in 125 ccm Wasser setzt man unter Rühren bei 20° allmählich 400 ccm $2^1/_2$ n-Natronlauge und 96 ccm Dimethylsulfat (THIELE, *B.* **42**, 2576). Aus N.N'-Diformyl-hydrazin mit Methyljodid und Kalilauge (HARRIES, HAGA, *B.* **31**, 63). — Krystalle (aus wenig Essigester + absol. Äther). An feuchter Luft zerfließlich (TH.). F: 52° (TH.). Leicht löslich außer in Äther und Petroläther (TH.). — Liefert beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure N.N'-Dimethyl-hydrazin, daneben viel Methylamin (HARR., HAGA).

N-Acetyl-N-methyl-hydrazin $C_3H_8ON_2 = CH_3\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen des Mono-[N-acetyl-N-methyl-hydrazon] des Diacetyls (s. u.) mit Wasser, neben Diacetyl (DIELS, VOM DORP, *B.* **36**, 3189). — Weiße Krystalle. F: 98°.

Mono-[N-acetyl-N-methyl-hydrazon] des Diacetyls $C_7H_{12}O_2N_2 = CH_3\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot N:C(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt das Monoacetylhydrazon des Diacetyls (Bd. II, S. 191) in Xylol mit Kalium auf 144°, fügt nach dem Erkalten Methyljodid unter Kühlung hinzu und erhitzt auf 100° (DIELS, VOM DORP, *B.* **36**, 3188). — Krystalle (aus Petroläther). F: 43°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol usw. — Wird von Wasser, Salzsäure oder Natronlauge zersetzt. Liefert beim Erhitzen mit Wasser Diacetyl und N-Acetyl-N-methyl-hydrazin.

Mono-[N-acetyl-N-methyl-hydrazon] des Acetyl-propionyls $C_8H_{14}O_2N_2 = CH_3\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot N:C(CH_3)\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Monoacetylhydrazon des Acetylpropionyls (Bd. II, S. 191) bei sukzessiver Einw. von Kalium und von Methyljodid in Xylol (DIELS, VOM DORP, *B.* **36**, 3189). — Prismen (aus Petroläther). F: 47°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Nitrobenzol löslich in Äther, Benzol.

N.N'-Diacetyl-N-methyl-hydrazin $C_5H_{10}O_2N_2 = CH_3\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Methylhydrazin in konz. wäßr. Lösung mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (MICHAELIS, HADANCK, *B.* **41**, 3289). — Farbloses Öl. Kp: 280°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Äther. — Reduziert nicht FEHLINGsche Lösung.

Oxalsäure-bis-methylhydrazid, ω.ω'-Dimethyl-oxalsäuredihydrazid $C_4H_{10}O_2N_4 = CH_3\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. MICHAELIS, HADANCK, *B.* **41**, 3289. — *B.* Aus wäßr. Methylhydrazin mit Oxalsäurediäthylester (v. BRÜNING, *A.* **253**, 13). — Nadeln (aus Wasser). F: 221—221,5°; sublimierbar; ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, kaum in Chloroform und Äther (v. B.). — Reduziert FEHLINGsche Lösung (v. B.).

Oxalsäure-bis-[N.N-dimethyl-hydrazid], ω.ω.ω'.ω'-Tetramethyl-oxalsäuredihydrazid $C_6H_{14}O_2N_4 = (CH_3)_2N\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Oxalsäurediäthylester und alkoh. N.N-Dimethyl-hydrazin in der Wärme (RENOUF, *B.* **13**, 2172). — Blättchen. F: 220°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

N-Methyl-hydrazin-N-carbonsäureamid, 2-Methyl-semicarbazid $C_2H_7ON_3 = CH_3 \cdot N(CO \cdot NH_2) \cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl.: Joung, Oates, *Soc.* **79**, 661, 665; Michaelis, Hadanck, *B.* **41**, 3286. — *B.* Aus schwefelsaurem Methylhydrazin und Kaliumcyanat beim Eindampfen der wäßr. Lösung (v. Brüning, *A.* **253**, 11). — Nadeln (aus Benzol). F: 113° (v. B.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther, Chloroform und Benzol (v. B.). — Gibt in verd. Essigsäure mit Benzaldehyd 2-Methyl-1-benzyliden-semicarbazid (M., H.). Reagiert mit CS_2 in Alkohol bei 120° unter Bildung von ω.ω'-Dimethyl-ω.ω'-bis-carbaminyl-thiokohlensäuredihydrazid (s. u.) (M., H.).

N-Methyl-hydrazin-N-carbonsäureäthylamid, 2-Methyl-4-äthyl-semicarbazid $C_4H_{11}ON_3 = CH_3 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_2H_5) \cdot NH_2$. *B.* Aus Methylhydrazin und Äthylisocyanat in äther. Lösung (Busch, Opfermann, Walther, *B.* **37**, 2324). — Öl. Reduziert Fehlingsche Lösung erst in der Wärme. — $C_4H_{11}ON_3 + HCl$. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 154—155°.

N-Methyl-hydrazin-N-thiocarbonsäuremethylamid, 2,4-Dimethyl-thiosemicarbazid $C_3H_9N_3S = CH_3 \cdot N(CS \cdot NH \cdot CH_3) \cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. Busch, Opfermann, Walther, *B.* **37**, 2320. — *B.* Aus Methylhydrazin und Methylsenföl in Äther (Marckwald, Sedlaczek, *B.* **29**, 2920) oder beim Erwärmen in alkoh. Lösung (B., O., W., *B.* **37**, 2320). — Blätter (aus absol. Alkohol). F: 138° (M., S.). Leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol, schwer in Äther (M., S.). — Gibt auf Zusatz von m-Nitro-benzaldehyd 2.4-Dimethyl-1-[m-nitro-benzyliden]-thiosemicarbazid (B., O., W.).

N-Methyl-hydrazin-N-thiocarbonsäureäthylamid, 2-Methyl-4-äthyl-thiosemicarbazid $C_4H_{11}N_3S = CH_3 \cdot N(CS \cdot NH \cdot C_2H_5) \cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. Busch, Opfermann, Walther, *B.* **37**, 2320 Anm. — *B.* Aus Äthylsenföl und Methylhydrazin in Äther (Marckwald, Sedlaczek, *B.* **29**, 2920). — F: 84° (M., S.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und warmem Wasser, schwer in Äther und Ligroin (M., S.). — $C_4H_{11}N_3S + 2HCl + PtCl_4$. Braunroter krystallinischer Niederschlag (M., S.).

N-Methyl-hydrazin-N-thiocarbonsäureallylamid, 2-Methyl-4-allyl-thiosemicarbazid $C_5H_{11}N_3S = CH_3 \cdot N(CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH_2) \cdot NH_2$. *B.* Aus Methylhydrazin und Allylsenföl in alkoh. Lösung (B., O., W., *B.* **37**, 2321). — Wasserhelle Platten (aus Äther-Gasolin). F: 57°. Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther und Benzol, weniger in Gasolin.

Thiokohlensäure-bis-methylhydrazid $C_3H_{10}N_4S = CH_3 \cdot N_2H_2 \cdot CS \cdot N_2H_2 \cdot CH_3$. *B.* Bringt man Methylhydrazin und CS_2 zusammen, so bildet sich methylhydrazindithiocarbonsaures Methylhydrazin $CH_3 \cdot N_2H_2 \cdot CS \cdot SH + CH_3 \cdot NH \cdot NH_2$, das leicht unter Bildung von Thiokohlensäure-bis-methylhydrazid H_2S abspaltet (Michaelis, Hadanck, *B.* **41**, 3287). Beim Erhitzen von Methylhydrazin und CS_2 in Alkohol auf 120° (M., H.). — Nadeln. F: 241°.

N.N-Dimethyl-hydrazin-N'-dithiocarbonsäure, ω.ω-Dimethyl-dithiocarbazinsäure $C_3H_8N_2S_2 = (CH_3)_2N \cdot NH \cdot CS \cdot SH$. *B.* Das N.N-Dimethylhydrazin-salz entsteht beim Vermischen von CS_2 mit N.N-Dimethyl-hydrazin; man zersetzt das Salz mit Essigsäure (Renouf, *B.* **13**, 2172). — Blättchen. F: 112°. — N.N-Dimethyl-hydrazin-salz $C_3H_8N_2S_2 + (CH_3)_2N \cdot NH_2$. Krystallinische Masse. Leicht löslich in Wasser.

N.N'-Dimethyl-hydrazin-N-carbonsäureamid, 1.2-Dimethyl-semicarbazid $C_3H_9ON_3 = CH_3 \cdot N(CO \cdot NH_2) \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Dimethyl-hydrazin und je 1 Äquivalent Salzsäure und Kaliumcyanat beim Eindampfen (Knorr, Köhler, *B.* **39**, 3263). — Prismen (aus Benzol). Schmilzt bei 116° nach vorherigem Sintern. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Benzol, unlöslich in Äther.

ω.ω'-Dimethyl-ω.ω'-dicarbaminyl-thiokohlensäuredihydrazid $C_5H_{12}O_2N_6S = CH_3 \cdot N(CO \cdot NH_2) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot N(CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methyl-semicarbazid und Schwefelkohlenstoff in Alkohol bei 120° (Michaelis, Hadanck, *B.* **41**, 3287). — Nadeln (aus Alkohol + Chloroform). F: 253,5°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

N.N-Dimethyl-hydrazin-N'-sulfonsäure $C_2H_8O_3N_2S = (CH_3)_2N \cdot NH \cdot SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus N.N-Dimethyl-hydrazin beim Erwärmen mit Kaliumpyrosulfat (Renouf, *B.* **13**, 2173). — $KC_2H_7O_3N_2S$. Blättchen (aus verd. Alkohol). In Wasser leicht löslich. Wird von HgO und Fehlingscher Lösung nicht verändert. Heiße Salzsäure zerlegt das Salz glatt in H_2SO_4 und N.N-Dimethyl-hydrazin.

ω.ω'-Dinitroso-ω.ω'-dimethyl-oxalsäuredihydrazid $C_4H_8O_4N_6 = CH_3 \cdot N(NO) \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot N(NO) \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von überschüssiger salpetriger Säure auf eine verd. schwefelsaure Lösung von Oxalsäure-bis-methylhydrazid (v. Brüning, *A.* **253**, 14). — Blättchen. Schmilzt unter Zers. bei 147°.

2. **Hydrazinoäthan, Äthylhydrazin** $C_2H_8N_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von Äthylnitramin (S. 569) mit Zink und Salzsäure (THIELE, MEYER, *B.* **29**, 963). — *Darst.* Zu einer Lösung von 30 g N-Nitroso-N.N'-diäthyl-harnstoff in 180 g Alkohol gibt man 120—150 g Zinkstaub. Die stets auf 8—12° gehaltene Flüssigkeit wird allmählich mit 60—70 g Eisessig und dann mit einem großen Überschuß kohlensäurefreier, höchst konz. Natronlauge versetzt. Die nun aus zwei Schichten bestehende Flüssigkeit wird mit Äther ausgeschüttelt. Man verdampft den Äther und erhitzt den mit konz. Salzsäure angesäuerten Rückstand in Schalen auf dem Wasserbade. Es hinterbleibt ein Gemenge von salzsaurem N.N'-Diäthyl-harnstoff und salzsaurem 2.4-Diäthyl-semicarbazid, das man mit dem 3—4-fachen Vol. rauchender Salzsäure 10—15 Stdn. lang kocht. Dann kühlt man die Lösung mit Eis ab und leitet HCl ein, wodurch nur salzsaures Äthylhydrazin gefällt wird. Man zerlegt dasselbe durch höchst konz. Kalilauge und festes Ätzkali, entwässert das Äthylhydrazin über Kalistücken und destilliert über Bariumoxyd (E. FISCHER, *A.* **199**, 287). — Ätherisch, schwach nach Ammoniak riechende, hygroskopische Flüssigkeit (F.). Kp_{709}: 99,5° (F.) Bildet an feuchter Luft dicke, weiße Nebel (F.). Stark ätzend; zerstört rasch Kork und Kautschuk (F.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol (F.). — Reduziert FEHLINGsche Lösung schon in der Kälte, ebenso Ag_2O und HgO (F.). Wird von Bromwasser unter Stickstoffentwicklung zerstört (F.). Wird von salpetriger Säure unter Entwicklung von Stickstoff und anderen Gasen zersetzt (F.). Gibt mit Chloroform und Kali Isonitrilreaktion (F.). Liefert mit Äthyljodid N.N-Diäthyl-hydrazin und andere Basen (F.). Verbindet sich heftig mit Aldehyden unter Wasserabspaltung (F.). Das neutrale Hydrochlorid setzt sich mit Kaliumcyanat beim Erhitzen in wäßr. Lösung zu 2-Äthyl-semicarbazid um (E. F., TROSCHKE, *A.* **199**, 294). Aus Äthylhydrazin und Phenylsenföl in Alkohol bildet sich 2-Äthyl-4-phenyl-thiosemicarbazid (F., T.). Äthylhydrazin reagiert mit Benzoldiazoniumsalzen unter Bildung von Äthylphenyltetrazon $C_6H_5 \cdot N:N \cdot NH \cdot NH \cdot C_2H_5$ oder $C_6H_5 \cdot N:N \cdot N(C_2H_5) \cdot NH_2$ (Syst. No. 2248) (F., T.). — $C_2H_8N_2 + HCl$. Amorph, zerfließlich (F.). — $C_2H_8N_2 + 2HCl$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (F.). — Sulfat. Blätter (aus heißem Alkohol). In Wasser sehr leicht löslich (F.).

N.N-Dimethyl-N-äthyl-hydrazoniumchlorid, Dimethyläthylazoniumchlorid $C_4H_{13}N_2Cl = C_2H_5 \cdot N(CH_3)_2(Cl) \cdot NH_2$. *B.* Aus Dimethylhydrazin und Äthylchlorid (RENOUF, *B.* **13**, 2172). — Krystallisiert schwer. In Wasser sehr leicht löslich. — Gibt mit Zinkstaub und Essigsäure Dimethyläthylamin. — $2C_4H_{13}N_2Cl + PtCl_4$. Krystalle.

N.N-Diäthyl-hydrazin $C_4H_{12}N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot NH_2$. *Darst.* 30 g Nitrosodiäthylamin werden in 300 g Wasser gelöst, mit 150 g Zinkstaub und dann allmählich mit 150 g 50%iger Essigsäure versetzt. Man hält die Temp. auf 20—30°, und zuletzt auf 40—50°. Die Flüssigkeit wird durch Salzsäure geklärt, heiß koliert, mit Natronlauge übersättigt und destilliert. Man neutralisiert das Destillat mit Salzsäure, dampft ein und entfernt den Salmiak durch Krystallisation. Aus der Mutterlauge wird durch festes Kali Diäthylhydrazin, gemengt mit Diäthylamin, freigemacht. Man setzt die Hydrochloride der Basen mit Kaliumcyanat um und trennt das schwerer lösliche 1.1-Diäthyl-semicarbazid vom N.N-Diäthylharnstoff. 4 g des ersteren werden 10—12 Stdn. lang mit 15 g konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt. Der Röhreninhalt wird verdunstet, der meiste Salmiak abgeschieden und die Mutterlauge mit festem Kali versetzt (E. FISCHER, *A.* **199**, 308). — Ätherisch, schwach ammoniakalisch riechende, sehr hygroskopische Flüssigkeit. Kp: 96—99° (F.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (F.). — Reduziert FEHLINGsche Lösung nur in der Wärme (F.). Wird von HgO zu Tetraäthyltetrazon $(C_2H_5)_2N \cdot N:N \cdot N(C_2H_5)_2$ oxydiert (F.). Reagiert mit $SOCl_2$ in Äther unter Bildung von N'-Thionyl-N.N-diäthylhydrazin (MICHAELIS, STORBECK, *B.* **26**, 310). Versetzt man eine kalte verdünnte Lösung des Sulfates mit Natriumnitrit, so entweicht Stickoxydul, und es entsteht Diäthylamin, daneben wenig Tetraäthyltetrazon (F.). Diäthylhydrazin vereinigt sich mit Äthyljodid zu Triäthylazoniumjodid (s. u.) (F.).

Die Salze des Diäthylhydrazins mit Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und krystallisieren schwierig (F.). — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — $2C_4H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser (F.).

N.N'-Diäthyl-hydrazin, Äthanhydrazoäthan, Hydrazoäthan $C_4H_{12}N_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von 1 Tl. N.N'-Diformyl-N.N'-diäthyl-hydrazin mit 2 Tln. rauchender Salzsäure auf 100° (HARRIES, *B.* **27**, 2279). — Flüssig. Kp_{758}: 84—86°. — Mit gelbem HgO entsteht Quecksilberdiäthyl. Salpetrige Säure erzeugt Äthylnitrit. Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150—160° entstehen NH_4Cl und Äthylchlorid. — $C_4H_{12}N_2 + 2HCl$. Blätter (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 160° (Zers.).

N.N-Diäthyl-hydrazin-hydroxyäthylat, N.N.N-Triäthyl-hydrazoniumhydroxyd, Triäthylazoniumhydroxyd $C_6H_{18}ON_2 = (C_2H_5)_3N(OH) \cdot NH_2$. *B.* Das Jodid entsteht

beim Digerieren von 10 g (rohem) N.N-Diäthyl-hydrazin mit 15 g Äthyljodid. Das Produkt wird mit Äther gewaschen und dann mit konz. Kalilauge gekocht. Das hierbei unzersetzt bleibende Jodid gibt mit Ag_2O in Wasser eine Lösung der Base $(C_2H_5)_3N(OH)\cdot NH_2$ (E. FISCHER, *A.* **199**, 316). — Die Base zerfällt beim Kochen ihrer wäßr. Lösung größtenteils in N.N-Diäthyl-hydrazin und Äthylen. Behandelt man das Jodid längere Zeit mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure, so zerfällt es in HI, NH_3 und Triäthylamin. — Jodid $C_6H_{17}N_2\cdot I$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, unlöslich in Äther. Unlöslich in konz. Alkalilaugen.

N.N'-Diformyl-N.N'-diäthyl-hydrazin $C_6H_{12}O_2N_2 = C_2H_5\cdot N(CHO)\cdot N(CHO)\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht neben wenig N.N'-Diformyl-N-äthyl-hydrazin aus dem Bleisalz des N.N'-Diformylhydrazins und Äthyljodid bei 110° (HARRIES, *B.* **27**, 2278). — Öl. Kp_{20}: 120—130° (geringe Zers.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

Oxalsäure-bis-äthylhydrazid, ω.ω'-Diäthyl-oxalsäuredihydrazid $C_6H_{14}O_2N_4 = C_2H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Oxalsäurediäthylester und einer konz. wäßr. Äthylhydrazinlösung in der Kälte (E. FISCHER, TROSCHKE, *A.* **199**, 297). — Nadeln. F: 204°. Löslich in heißem Wasser und Alkohol. Sehr leicht löslich in verd. Mineralsäuren und fixen Alkalien, aber sehr wenig in Ammoniak. — Wird in alkal. Lösung von CuO, Ag_2O und HgO unter Gasentwicklung zerstört. Liefert eine Dinitrosoverbindung.

N-Äthyl-hydrazin-N-carbonsäureamid, 2-Äthyl-semicarbazid $C_3H_9ON_3 = C_2H_5\cdot N(CO\cdot NH_2)\cdot NH_2$. *Darst.* Man erhitzt konz. wäßr. Lösungen von Kaliumcyanat und salzsaurem Äthylhydrazin zum Kochen, läßt erkalten, versetzt mit festem Kali und schüttelt mit Chloroform aus (E. FISCHER, TROSCHKE, *A.* **199**, 294). — Blättchen. F: 105—106°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther. Schwer löslich in konz. Alkalien. — Reduziert HgO und FEHLINGsche Lösung erst in der Wärme. Wird von salpetriger Säure sofort zerstört.

N-Äthyl-hydrazin-N-carbonsäureäthylamid, 2.4-Diäthyl-semicarbazid $C_5H_{13}ON_3 = C_2H_5\cdot N(CO\cdot NH\cdot C_2H_5)\cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von N-Nitroso-N.N'-diäthyl-harnstoff mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoh. Lösung (s. Äthylhydrazin); man trennt das 2.4-Diäthyl-semicarbazid in Form seines gut krystallisierenden Hydrochlorids von gleichzeitig entstandenem N.N'-Diäthyl-harnstoff (E. FISCHER, *A.* **199**, 284). — Krystallisiert schwer. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Wird von salpetriger Säure sofort zerstört. Reduziert FEHLINGsche Lösung erst in der Wärme. Zerfällt bei längerem Kochen mit konz. Salzsäure glatt in CO_2, Äthylamin und Äthylhydrazin. — $C_5H_{13}ON_3 + HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol. — $2C_5H_{13}ON_3 + 2HCl + PtCl_4$. Schwer löslich in Alkohol.

N.N-Diäthyl-hydrazin-N'-carbonsäureamid, 1.1-Diäthyl-semicarbazid $C_5H_{13}ON_3 = (C_2H_5)_2N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus (rohem) salzsaurem N.N-Diäthyl-hydrazin mit überschüssigem Kaliumcyanat beim Kochen der Lösung. Beim Erkalten krystallisiert das meiste Diäthylsemicarbazid aus; den Rest gewinnt man durch Zusatz von festem Ätzkali (E. FISCHER, *A.* **199**, 312). — Prismen (aus Alkohol). F: 149°. Sehr leicht löslich in Alkohol und in heißem Wasser, fast unlöslich in Äther. Unlöslich in konz. Alkalien. — Reduziert selbst beim Kochen nur sehr langsam FEHLINGsche Lösung. — $2C_5H_{13}ON_3 + 2HCl + PtCl_4$. Feine gelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

N'-Thionyl-N.N-diäthylhydrazin $C_4H_{10}ON_2S = (C_2H_5)_2N\cdot N:SO$. *B.* Man versetzt eine eiskalte Lösung von 5,5 g (rohem) Diäthylhydrazin in 50 ccm absol. Äther mit einem Gemisch aus 2,5 g $SOCl_2$ und 5 g Äther (MICHAELIS, STORBECK, *B.* **26**, 310). — Schwach aromatisch riechendes Öl. Kp_{20}: 73°. — Wird von Wasser allmählich verseift

N-Äthyl-hydrazin-N'-sulfonsäure $C_2H_8O_3N_2S = C_2H_5\cdot NH\cdot NH\cdot SO_3H$. *Darst.* Man versetzt je 6 g gepulvertes Kaliumpyrosulfat allmählich mit 1 g wasserfreiem Äthylhydrazin und erwärmt zum Schluß die Mischung $^1/_2$ Stde. auf 80—100°. Nach dem Erkalten wird die Schmelze mit 15 g Wasser und 5 g $KHCO_3$ erwärmt, bis die Kohlendioxyd-Entwicklung aufhört, und dann im Vakuum bei 60—70° verdunstet. Aus dem Rückstand wird durch Kochen mit Alkohol das Kaliumsalz ausgezogen (E. FISCHER, TROSCHKE, *A.* **199**, 300). — Das Kaliumsalz wird von Oxydationsmitteln schon in der Kälte in diazoäthansulfonsaures Kalium $C_2H_5\cdot N:N\cdot SO_3K$ (S. 562) übergeführt. Zerfällt beim Kochen mit starken Säuren in Äthylhydrazin und Schwefelsäure.

$KC_2H_7O_3N_2S$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Äther.

ω.ω'-Dinitroso-ω.ω'-diäthyl-oxalsäuredihydrazid $C_6H_{12}O_4N_6 = C_2H_5\cdot N(NO)\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot N(NO)\cdot C_2H_5$. *B.* Scheidet sich auf Zusatz von $NaNO_2$ zu der nicht zu verd. schwefelsauren Lösung von Oxalsäure-bis-äthylhydrazid ab (E. FISCHER, TROSCHKE, *A.* **199**, 299). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 144—145° unter Zers. Leicht löslich in heißem

Wasser. Unlöslich in verd. Säuren, unzersetzt löslich in Alkalien und Ammoniak. — Gibt mit Phenol und Schwefelsäure die Nitrosoreaktion.

N'-Nitroso-N.N-diäthyl-hydrazin-N'-carbonsäureamid, 2-Nitroso-1.1-diäthyl-semicarbazid $C_5H_{12}O_2N_4 = (C_2H_5)_2N \cdot N(NO) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 1 g 1.1-Diäthyl-semicarbazid in 12,5 g 4%iger Schwefelsäure mit 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit (E. FISCHER, *A.* **199**, 313). — Gelbe Blättchen. Zersetzt sich sehr bald beim Aufbewahren. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — Wird von verd. Säuren bei gelindem Erwärmen total zerstört. Noch leichter wirkt verd. Kalilauge ein, die alsbald fast quantitative Zers. in CO_2, NH_3, N_2O und Diäthylamin bewirkt.

3. 1-Hydrazino-propan, α-Hydrazino-propan, Propylhydrazin $C_3H_{10}N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus propylschwefelsaurem Kalium und Hydrazinhydrat in siedendem Wasser (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **66**, 334; ST., BENRATH, *J. pr.* [2] **70**, 280). — Kp: 119°. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung und FEHLINGsche Lösung in der Kälte. Gibt mit Benzoylchlorid und Natronlauge N-Propyl-N.N'-dibenzoyl-hydrazin. — Hydrochlorid. Hygroskopische Krystalle.

4. Hydrazine $C_4H_{12}N_2$.

1. ***1-Hydrazino-butan, α-Hydrazino-butan, Butylhydrazin*** $C_4H_{12}N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH_2$.

N-Methyl-N-butyl-hydrazin $C_5H_{14}N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot NH_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 125 g Zinkstaub in ein unter 10° gehaltenes Gemisch aus 25 g Methylbutylnitramin $C_4H_9 \cdot N(CH_3) \cdot NO_2$ (S. 158), 200 g Wasser und 125 g Essigsäure; man destilliert mit überschüssiger Natronlauge, leitet das Destillat in Salzsäure, verdunstet die saure Lösung und destilliert den Rückstand mit Natronkalk. Man erhitzt die erhaltene rohe Base mit dem gleichen Gewicht Oxalester auf 100° und zerlegt das gebildete Hydrazid durch konz. Kalilauge (FRANCHIMONT, VAN ERP, *R.* **14**, 318). — Flüssig. Kp_{38}: 50,5—51°; D^{15}: 0,8092 (F., v. E.); $D_4^{21,3}$: 0,8040 (BRÜHL, *B.* **30**, 161; *Ph. Ch.* **22**, 388). Mischbar mit Wasser, Alkohol und Äther (F., v. E.). $n_\alpha^{21,3}$: 1,42330; $n_D^{21,3}$: 1,42586; $n_\gamma^{21,3}$: 1,43703 (B.).

Oxalsäure-bis-[N-methyl-N-butyl-hydrazid], ω.ω'-Dimethyl-ω.ω'-dibutyl-oxalsäuredihydrazid $C_{12}H_{26}O_2N_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus N-Methyl-N-butyl-hydrazin und Oxalsäurediäthylester beim Erwärmen (FRANCHIMONT, VAN ERP, *R.* **14**, 320). — Krystalle (aus Alkohol). F: 156°. Unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in kaltem Alkohol.

2. ***1-Hydrazino-methyl-propan, α-Hydrazino-β-methyl-propan, Isobutylhydrazin*** $C_4H_{12}N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH_2$.

N.N'-Diisobutyl-hydrazin $C_8H_{20}N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Reduktion von Isobutylidenazin (Bd. I, S. 674) mit Natrium und Alkohol, neben Isobutylamin (FRANKE, *M.* **19**, 530). — Öl. Kp: 170—175°. — Reduziert stark Silberlösung. Liefert die Carbylaminreaktion. — $C_8H_{20}N_2 + 2HCl$. F: 175° (Zers.).

N-Methyl-N-isobutyl-hydrazin-N'-carbonsäureamid, 1-Methyl-1-isobutyl-semicarbazid $C_6H_{15}ON_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man reduziert 15 g Methylisobutylnitrosamin (S. 171) in 150 g Wasser mit 75 g Essigsäure und 75 g Zinkstaub und setzt das hierbei gebildete salzsaure N-Methyl-N-isobutyl-hydrazin mit Kaliumcyanat um (STOERMER, v. LEPEL, *B.* **29**, 2120). — Nadeln. F: 99°. Leicht löslich in Alkohol.

5. 4-Hydrazino-heptan, δ-Hydrazino-heptan, [Dipropylcarbin]-hydrazin $C_7H_{18}N_2 = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2CH \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Man bromiert 4-Amino-heptan, behandelt unter Eiswasser mit Ag_2O und zersetzt das entstehende Öl mit H_2SO_4 (KISHNER, Ж. **31**, 875; *C.* **1900** I, 653). — Kp: 190—192°; D_0^0: 0,8545 (K., Ж. **31**, 876; *C.* **1900** I, 653). — Oxydiert sich an der Luft unter Stickstoffentwicklung (K., Ж. **31**, 876; *C.* **1900** I, 653). Gibt bei der Oxydation mit Ferricyankalium Heptan (K., Ж. **31**, 1036; *C.* **1900** I, 958).

Brenztraubensäure-dipropylcarbinhydrazon $C_{10}H_{20}O_2N_2 = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2CH \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus [Dipropylcarbin]-hydrazin und Brenztraubensäure (KISHNER, Ж. **31**, 877; *C.* **1900** I, 653). — Prismen (aus Wasser); Platten (aus Benzol). F: 57—58°.

6. 2-Hydrazino-octan, β-Hydrazino-octan, [Methyl-n-hexyl-carbin]-hydrazin, sek. n-Octyl-hydrazin $C_8H_{20}N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot NH_2$.

B. Aus 2-Amino-octan durch sukzessive Bromierung, Behandlung mit Ag_2O und Zers. des entstehenden flüssigen Hydrazons mit H_2SO_4 (KISHNER, Ж. **31**, 880; *C.* **1900** I, 653). — Flüssig. Kp: 210—215° (K., Ж. **31**, 881; *C.* **1900** I, 653). — Gibt durch Oxydation mit Kaliumferricyanid Octan (K., Ж. **31**, 1037; *C.* **1900** I, 958).

Brenztraubensäure-sek.-n-octyl-hydrazon $C_{11}H_{22}O_2N_2 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus sek.-n-Octylhydrazin und Brenztraubensäure (K., Ж. **31**, 881; *C.* **1900** I, 653). — F: 39°.

B. Oxy-hydrazin.

(Verbindung, die zugleich Alkohol und Hydrazin ist.)

Hydrazinoderivat des Äthanols $C_2H_6O = CH_3\cdot CH_2\cdot OH$.

N.N-Bis-[β-oxy-äthyl]-hydrazin $C_4H_{12}O_2N_2 = H_2N\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot OH)_2$. *B.* Aus Äthylenoxyd und Hydrazin (KNORR, BROWNSDON, *B.* **35**, 4474). — Basisch riechendes Öl. Kp_{25}: 188—190° (partielle Zers.). Nicht flüchtig mit Wasserdampf. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure N-Amino-morpholin $O<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>N\cdot NH_2$ und Morpholin (Syst. No. 4190).

C. Oxo-hydrazine.

(Verbindungen, die zugleich Oxo-Verbindungen und Hydrazine sind.)

a) Hydrazinoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n}O$.

1. Hydrazinoderivate des Äthanals $C_2H_4O = CH_3\cdot CHO$.

2-Hydrazino-äthanal, Hydrazinoacetaldehyd, Äthylalhydrazin $C_2H_6ON_2 = H_2N\cdot NH\cdot CH_2\cdot CHO$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Eintragen von 1 Tl. Hydrazinoacetal in 3 Tle. stark gekühlte, bei 0° gesättigte Salzsäure (E. FISCHER, HUNSALZ, *B.* **27**, 180). — Äußerst unbeständig. — $C_2H_6ON_2 + HCl$ (über H_2SO_4). Krystallpulver. Zersetzt sich heftig gegen 98°. Leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in konz. Salzsäure, unlöslich in absol. Alkohol. Phenylhydrazin erzeugt Glyoxalphenylosazon.

Hydrazino-acetaldehyd-diäthylacetal, Hydrazino-acetal, [β.β-Diäthoxy-äthyl]-hydrazin, Acetalyl-hydrazin $C_6H_{16}O_2N_2 = H_2N\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man erhitzt eine Lösung von Hydrazin, dargestellt durch Destillation von 200 g des käuflichen Sulfates mit 200 g Kali und wenig Wasser, in 700 ccm absol. Alkohol mit 50 g Chloracetal 6 Stdn. lang auf 115—120°; man destilliert den Alkohol ab, übersättigt den Rückstand mit sehr konz. Natronlauge, extrahiert mit Äther, dunstet die äther. Lösung ein und destilliert den mit Pottasche getrockneten Rückstand im Vakuum (E. F., H., *B.* **27**, 178). — Öl. Kp_{13}: 90—100°. Mischbar mit Wasser, Alkohol und Äther. Schwer löslich in konz. Alkalilauge. — Reduziert FEHLINGsche Lösung. Rauchende Salzsäure erzeugt Hydrazinoacetaldehyd. — Oxalat $C_6H_{16}O_2N_2 + C_2H_2O_4$ (bei 100°). Nadeln (aus 60%igem Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 136° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, heißem Alkohol, unlöslich in Äther.

Chlormethylat des Methylhydrazino-acetaldehyds, N.N-Dimethyl-N-äthylalhydrazoniumchlorid $C_4H_{11}ON_2Cl = H_2N\cdot N(CH_3)_2(Cl)\cdot CH_2\cdot CHO$. *B.* Beim Einleiten von HCl unter Kühlung in die wäßr. Lösung des Dimethyl-acetalyl-hydrazoniumchlorids (erhalten aus dem Jodid [s. u.] mit AgCl) (E. F., H., *B.* **27**, 2208). — $2C_4H_{11}ON_2\cdot Cl + PtCl_4$. Hellgelber amorpher Niederschlag. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol.

Hydroxymethylat des Methylhydrazino-acetals, N.N-Dimethyl-N-acetalyl-hydrazoniumhydroxyd $C_8H_{22}O_3N_2 = H_2N\cdot N(CH_3)_2(OH)\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Das Jodid entsteht, wenn man 1 Stde. lang 5 Tle. Hydrazino-acetal mit 9 Tln. Methylalkohol und 6 Tln. Methyljodid kocht, mit 2,2 Tln. gepulvertem Kali versetzt, durchschüttelt, weitere 6 Tle. Methyljodid zusetzt und noch 1 Stde. kocht (E. F., H., *B.* **27**, 2207). — Jodid $C_8H_{21}O_2N_2\cdot I$

Öl. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Chloroplatinat $2C_8H_{21}O_2N_2\cdot Cl + PtCl_4$. Rotgelbe Blätter. F: ca. 165° (Zers.).

N.N-Diacetalyl-hydrazin $C_{12}H_{28}O_4N_2 = H_2N\cdot N[CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Bei der Reduktion von N-Nitroso-diacetalylamin (S. 312) in Wasser mit Zinkstaub und 50%iger Essigsäure (WOLFF, MARBURG, *A.* **363**, 198). — Dickes Öl. Kp_{10}: 149° (korr.). D_{15}^{15}: 0,972. Löslich in 20 Tln. Wasser von 0°, in warmem Wasser weniger löslich als in kaltem Wasser; sehr leicht löslich in Alkohol und Äther. Löslich in verd. Säuren. — Reduziert FEHLINGsche Lösung langsam in der Kälte, rasch in der Wärme. Mit starker Salzsäure entsteht Pyrazin und eine noch nicht näher untersuchte Base. — $C_{12}H_{28}O_4N_2 + HCl$. Nädelchen. F: 75° bis 76°. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in absol. Alkohol, unlöslich in absol. Äther. Verharzt beim Stehen an feuchter Luft. — Oxalat $C_{12}H_{28}O_4N_2 + C_2H_2O_4$. Nädelchen (aus Alkohol + Äther). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 104—105°. Löslich in 1½ Tln. absol. Alkohol oder 2 Tln. Wasser von 20°.

Oxalsäure-bis-acetalylhydrazid, ω.ω'-Diacetalyl-oxalsäuredihydrazid $C_{14}H_{30}O_6N_4 = (C_2H_5\cdot O)_2CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man trägt 1 Tl. Oxalsäurediäthylester in die 50%ige kalte wäßr. Lösung von 2 Tln. Acetalylhydrazin ein (E. FISCHER, HUNSALZ, *B.* **27**, 183). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 134°. Sehr leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol. — Reduziert in der Wärme FEHLINGsche Lösung.

N.N-Diacetalyl-hydrazin-N'-carbonsäureamid, 1.1-Diacetalyl-semicarbazid $C_{13}H_{29}O_5N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N[CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Aus salzsaurem Diacetalyl-hydrazin (s. o.) und Kaliumcyanat in heißer wäßr. Lösung (W., M., *A.* **363**, 202). — Nädelchen (aus Ligroin). F: 96°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Äther.

2. Hydrazinoderivat des Pentanons-(2) $C_5H_{10}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$.

Semicarbazon des Methyl-[β-semicarbazino-propyl]-ketons, Semicarbazid-semicarbazon des Äthylidenacetons $C_7H_{16}O_2N_6 = CH_3\cdot CH(NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. RUPE, KESSLER, *B.* 42, 4510. — *B.* Durch Einw. von 2 Mol.-Gew. salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat auf Äthylidenaceton in verd. Alkohol (RUPE, HINTERLACH, *B.* **40**, 4766). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 126° (R., H.). Beträchtlich löslich in Wasser; löslich in verd. Salzsäure (R., H.). — Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Alkohol unter Bildung von Hydrazodicarbonamid $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (R., H.).

3. Hydrazinoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_6H_{12}O$.

1. ***Hydrazinoderivat des Hexanons-(3)*** $C_6H_{12}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$.

Semicarbazon des Äthyl-[β-semicarbazino-propyl]-ketons, Semicarbazid-semicarbazon des Äthylpropenylketons $C_8H_{18}O_2N_6 = CH_3\cdot CH(NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. RUPE, KESSLER, *B.* **42**, 4510. — *B.* Durch Einw. von 2 Mol.-Gew. Semicarbazid auf Äthylpropenylketon (BLAISE, *Bl.* [3] **33**, 48). — Schmilzt bei 157° unter Zers. (Quecksilberbad). Zersetzt sich beim Umkrystallisieren unter Abscheidung von Hydrazodicarbonamid.

2. ***Hydrazinoderivate des 2-Methyl-pentanons-(4)*** $C_6H_{12}O = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$.

Methyl-[β-semicarbazino-isobutyl]-keton, „Diacetonsemicarbazid" $C_7H_{15}O_2N_3 = (CH_3)_2C(NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Neben Benzal-semicarbazid, beim Schütteln einer Lösung des Semicarbazid-semicarbazons des Mesityloxyds (s. u.) in 5%iger Salzsäure mit Benzaldehyd (RUPE, KESSLER, *B.* **42**, 4503). — Wurde nicht isoliert, sondern nur als Hydrochlorid in Lösung dargestellt; diese zersetzt sich beim Eindunsten auch im Vakuum unter Bildung von Salmiak. Beim Stehen liefert sie die Verbindung $C_7H_{13}ON_3$ (Bd. III, S. 107). Sie reduziert Silbernitrat und Goldchlorid, nicht aber Platinchlorid. Mit salpetriger Säure gibt sie die Nitrosoverbindung $(CH_3)_2C[N(NO)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2]\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ (S. **555**). Liefert mit salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat wieder das Semicarbazid-semicarbazon des Mesityloxyds.

Semicarbazon des Methyl-[β-semicarbazino-isobutyl]-ketons, Semicarbazid-semicarbazon des Mesityloxyds $C_8H_{18}O_2N_6 = (CH_3)_2C(NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. RUPE, KESSLER, *B.* **42**, 4503, 4510. — *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Mesityloxyd und je 2 Mol.-Gew. salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat in verd. Alkohol (R., SCHLOCHOFF, *B.* **36**, 4379). Aus Mesityloxyd beim Schütteln mit einer konz. wäßr. Lösung von salzsaurem Semicarbazid (R., K., *B.* **42**, 4503). Bei Behandlung

von Methyl-[β-semicarbazino-isobutyl]-keton (S. 554) mit salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat (R., K.). — Blättchen. F: 220° (R., SCH.). Sehr wenig löslich in organischen Lösungsmitteln (R., SCH.). Leicht löslich in verd. Salzsäure; wird aus dieser Lösung durch Soda oder Natriumacetat wieder ausgefällt (R., SCH.). In Alkalien leichter löslich als in Wasser (R., K.). — Die alkalische Lösung reduziert ammoniakalische Silberlösung und FEHLINGsche Lösung beim Kochen (R., K.). Wird beim Kochen mit viel Wasser in Mesityloxyd, Hydrazodicarbonamid und die Verbindung $C_7H_{13}ON_3$ (Bd. III, S. 107) gespalten (R., SCH.). Liefert mit Natriumnitrit und Salzsäure die N-Nitrosoverbindung des Methyl-[β-semicarbazino-isobutyl]-ketons (s. u.) neben Carbamidsäureazid (R., K.). Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid Acetylsemicarbazid (R., SCH.). Bei 10-stdg. Schütteln der Lösung in $5^0/_0$-iger Salzsäure mit Benzaldehyd entstehen Methyl-[β-semicarbazino-isobutyl]-keton und Benzalsemicarbazid (R., K.). — $C_8H_{18}O_2N_6 + HCl$. Nädelchen. F: 211—212° (Zers.). Leicht löslich in Wasser (R., K.). — Chloroplatinat. Gelbe Prismen (R., SCH.).

N-Nitrosoderivat des Methyl-[β-semicarbazino-isobutyl]-ketons, „Nitrosodiacetonsemicarbazid" $C_7H_{14}O_3N_4 = (CH_3)_2C[N(NO)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2]\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit auf Methyl-[β-semicarbazino-isobutyl]-keton in salzsaurer Lösung (RUPE, KESSLER, *B.* **42**, 4507). Bei der Einw. von Natriumnitrit auf das Semicarbazon des Methyl-[β-semicarbazino-isobutyl]-ketons in salzsaurer Lösung, neben Carbamidsäureazid (R., K., *B.* **42**, 4506). — Rechteckige Täfelchen (aus Methylalkohol). F: 145° bis 146° (Zers.). Leicht löslich in Alkoholen, Essigester und Pyridin, unlöslich in Benzol und Ligroin. — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser oder Lösen in starken Säuren unter Freiwerden von Stickstoffwasserstoffsäure. Alkalien zersetzen in Mesityloxyd, CO_2 und NH_3. Gibt die LIEBERMANNsche Reaktion.

Semicarbazon des N-Nitrosoderivats des Methyl-[β-semicarbazino-isobutyl]-ketons, N-Nitrosoderivat des Semicarbazid-semicarbazons des Mesityloxyds $C_8H_{17}O_3N_7 = (CH_3)_2C[N(NO)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2]\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus dem N-Nitrosoderivat des Methyl-[β-semicarbazino-isobutyl]-ketons (s. o.) mit salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat in verd. Alkohol (R., K., *B.* **42**, 4508). — Nädelchen (aus Wasser). F: 158°. Leicht löslich in Alkoholen, unlöslich in Benzol und Essigester.

4. Hydrazinoderivat des 2-Methyl-heptanons-(6) $C_8H_{16}O = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$.

Semicarbazon des Methyl-[β-semicarbazino-isohexyl]-ketons, Semicarbazid-semicarbazon des Isoamylidenacetons $C_{10}H_{22}O_2N_6 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. RUPE, KESSLER, *B.* **42**, 4510. — *B.* Aus Isoamylidenaceton, salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat in wäßr. Alkohol (TIEMANN, TIGGES, *B.* **33**, 562). Aus Isoamylidenaceton mit 2 Mol.-Gew. salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat in wäßr. Alkohol (RUPE, HINTERLACH, *B.* **40**, 4767). — Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 157° (R., H.), 182° (TIE., TIG.). Schwer löslich in Essigester und Ligroin, etwas leichter in Alkohol (TIE., TIG.). — Zersetzt sich mit siedendem Wasser oder Alkohol unter Bildung von Hydrazodicarbonamid (R., H.). — Pikrat s. Syst. No. 523.

5. Hydrazinoderivat des Decanons-(2) $C_{10}H_{20}O = CH_3\cdot [CH_2]_7\cdot CO\cdot CH_3$.

Semicarbazon des Methyl-[β-semicarbazino-n-octyl]-ketons, Semicarbazid-semicarbazon des Önanthylidenacetons $C_{12}H_{26}O_2N_6 = CH_3\cdot [CH_2]_5\cdot CH(NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. RUPE, KESSLER, *B.* **42**, 4510. — *B.* Durch Einw. von 2 Mol.-Gew. salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat auf Önanthylidenaceton in Alkohol (RUPE, HINTERLACH, *B.* **40**, 4768). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 156—157° (R., H.). Wird von warmem Wasser angegriffen; löst sich nicht leicht, unter partieller Zers., in kalter verd. Salzsäure (R., H.).

b) Hydrazinoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O$.

1. Hydrazinoderivat des 2.6-Dimethyl-hepten-(2)-ons-(4) $C_9H_{16}O = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)_2$.

Semicarbazon des [β-Semicarbazino-isobutyl]-[β.β-dimethyl-vinyl]-ketons, Semicarbazid-semicarbazon des Phorons $C_{11}H_{22}O_2N_6 = (CH_3)_2C(NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH:C(CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. RUPE, KESSLER, *B.* **42**, 4510.

— *B.* Bei mehrtägigem Stehen von 1 Mol.-Gew. Phoron mit je 2 Mol.-Gew. salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat in wäßr.-alkoh. Lösung, neben Hydrazodicarbonamid (RUPE, SCHLOCHOFF, *B.* **36**, 4382). — Prismen (aus Wasser). F: 221° (R., SCH.). Löslich in heißem Wasser (R., SCH.). — Wird von Salzsäure in Phoron und salzsaures Semicarbazid gespalten (R., SCH.). Gibt in verd. salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit eine Nitrosoverbindung vom Schmelzpunkt 140° und eine Verbindung vom Schmelzpunkt 169° (R., SCH.).

2. Hydrazinoderivat des 2.6-Dimethyl-undecen-(1 oder 2)-ons-(10) $C_{13}H_{24}O = CH_2:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ oder $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$.

Semicarbazid-semicarbazon des Citronelliden-acetons $C_{15}H_{30}O_2N_6 = CH_2:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$ oder $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. *Zur Konstitution vgl.* RUPE, KESSLER, *B.* **42**, 4510. — *B.* Bei mehrtägigem Stehen von Citronellidenaceton mit 2 Mol.-Gew. Semicarbazid (R., LOTZ, *B.* **36**, 2802; R., SCHLOCHOFF, *B.* **36**, 4378). — Nadeln. F: 167° (R., SCH.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, reichlich beim Erwärmen (R., SCH.). — Wird beim Kochen mit verd. Salzsäure in Citronellidenaceton und Semicarbazid gespalten (R., SCH.).

D. Hydrazino-carbonsäuren.

1. Hydrazinoderivate der Monocarbonsäuren.

Hydrazinoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n}O_2$.

1. Hydrazinomethansäure, Hydrazinoameisensäure, Carbhydrazidsäure, Kohlensäuremonohydrazid $CH_4O_2N_2 = H_2N\cdot NH\cdot CO_2H$ s. Bd. III, S. 98.

2. Hydrazinoderivat der Äthansäure $C_2H_4O_2 = CH_3\cdot CO_2H$.

Hydrazinoäthansäure, Hydrazinomethancarbonsäure, Hydrazinoessigsäure $C_2H_6O_2N_2 = H_2N\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von Isonitraminoessigsäure (S. 584 bis 575) mit Natriumamalgam bei 0° unter öfterem Zusatz von Schwefelsäure; zur Reinigung wird das o-Oxy-benzal-Derivat dargestellt, das dann beim Durchleiten von Wasserdampf durch seine wäßr., mit 1 Mol.-Gew. Schwefelsäure versetzte Suspension zersetzt wird (W. TRAUBE, HOFFA, *B.* **29**, 2729; **31**, 164). Aus Methyläther-isonitraminoessigsäure durch Reduktion (W. T., H., *B.* **29**, 2730 Anm. 1). — Nädelchen (durch Eintropfen der wäßr. Lösung der Säure in Alkohol). F: 152° (Zers.) (W. T., H., *B.* **31**, 164). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol. Äther und Benzol (W. T., H., *B.* **31**, 164). — Bildet mit Basen keine Salze (W. T., H., *B.* **31**, 164). Reduziert FEHLINGsche Lösung schon bei gewöhnlicher Temp. (W. T., H., *B.* **31**, 164). — Hydrochlorid. Sirup (W. T., H., *B.* **31**, 164). — $C_2H_6O_2N_2 + HI$. Prismen. F: 156° (W. T., H., *B.* **29**, 2730).

Hydrazinoessigsäure-äthylester $C_4H_{10}O_2N_2 = H_2N\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Suspension der Säure in absol. Alkohol (W. T., H., *B.* **31**, 165). — Gelbliches, schwerflüchtiges Öl, dessen Dämpfe Lackmus bläuen und mit flüchtigen Säuren Nebel bilden. In Wasser etwas löslich. — Reduziert FEHLINGsche Lösung schon in der Kälte. Das Hydrochlorid gibt mit Kaliumcyanat Hydrazin-N-carbonsäureamid-N-essigsäureäthylester, Hydrazin-N-carbonsäureamid-N'-essigsäureäthylester und Aminohydantoin $OC\!<\!\begin{matrix}H_2N\cdot N - CH_2\\ NH - CO\end{matrix}$ (Syst. No. 3587). Mit Phenylsenföl entsteht 4-Phenyl-thiosemicarbazid-2-essigsäureäthylester. — $C_4H_{10}O_2N_2 + HCl$. Blättchen (aus Alkohol). F: 153°. Unter beträchtlicher Abkühlung in Wasser sehr leicht löslich.

Hydrazin-N-carbonsäureamid-N-essigsäureäthylester, Semicarbazid-2-essigsäureäthylester, „Aminohydantoinsäureäthylester" $C_5H_{11}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot N(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Kaliumcyanat auf das Hydrochlorid des Hydrazinoessigesters, neben anderen Produkten (W. T., H., *B.* **31**, 167). — Prismen (aus wenig Benzol).

F: 70—74°. Leicht löslich in Wasser. — Reduziert FEHLINGsche Lösung erst bei längerem Kochen. Vereinigt sich leicht mit Benzaldehyd.

Hydrazin-N-carbonsäureamid-N'-essigsäureäthylester, Semicarbazid-1-essigsäureäthylester $C_5H_{11}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Kaliumcyanat auf das Hydrochlorid des Hydrazinoessigesters, neben anderen Produkten (W. T., H., *B.* **31**, 166). — Nädelchen (aus Benzol). F: 122°. Sehr leicht löslich in Wasser. — Reduziert FEHLINGsche Lösung beim gelinden Erwärmen. Vereinigt sich nicht mit Benzaldehyd.

3. Hydrazinoderivate der Propansäure $C_3H_6O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

2-Hydrazino-propansäure, α-Hydrazino-äthan-α-carbonsäure, α-Hydrazino-propionsäure $C_3H_8O_2N_2 = H_2N\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Man sättigt eine alkoholische Lösung von Natrium-Methylacetessigester mit NO, zersetzt den entstandenen α-Isonitramino-α-methyl-acetessigester $CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3)(N_2O_2H)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ durch Kochen mit 1 Mol.-Gew. Natronlauge bis zur Verjagung des Alkohols, trägt in die so gewonnene Lösung der α-Isonitramino-propionsäure unterhalb 0° Natriumamalgam ein, säuert schwach mit Salzsäure an und versetzt die Lösung unter Umschütteln mit Benzaldehyd. Man schüttelt das Benzaldehyd-Derivat mit Äther aus, verdunstet die äther. Lösung und zerlegt deren Rückstand durch Wasserdampf (W. TRAUBE, LONGINESCU, *B.* **29**, 672). α-Semicarbazino-propionsäure-äthylester wird mit $2^1/_2$ Mol.-Gew. 80%iger Schwefelsäure 3—4 Stdn. lang im siedenden Wasserbade erhitzt (THIELE, BAILEY, *A.* **303**, 85). α-Semicarbazino-propionitril wird erst in der Kälte, dann im Wasserbade mit 80%iger Schwefelsäure behandelt (TH., B.). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 180° (TR., L.), 181° (TH., B.). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol und Äther (TR., L.). — Reduziert FEHLINGsche Lösung (TR., L.). Mit Acetessigester entsteht eine Verbindung, die beim Eindampfen mit Wasser in Alkohol und 3-Methyl-pyrazolon-(5)-α-propionsäure-(1)
$$\begin{array}{l} CH_3\cdot C{=\!=\!=}N \\ \quad\;\, CH_2\cdot CO\cdot N\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H \end{array}$$
(Syst. No. 3561) zerfällt (TR., L.). — $C_3H_8O_2N_2 + HCl$. Krystallpulver. F: 155°. Leicht löslich in Wasser und verd. Alkohol (TR., L.).

α-Semicarbazino-propionsäure $C_4H_9O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus ihrem Äthylester und Barythydrat (THIELE, BAILEY, *A.* **303**, 84). — Fein krystallinisches Pulver. F: 166—168° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Eisessig, schwer in Alkohol, unlöslich in anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Wirkt stark reduzierend.

α-Semicarbazino-propionsäure-methylester $C_5H_{11}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Semicarbazino-propionsäure mit 3%iger methylalkoholischer Salzsäure (BAILEY, *Am.* **28**, 398). — Prismen (aus Benzol). F: 100°.

α-Semicarbazino-propionsäure-äthylester $C_6H_{13}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man löst α-Semicarbazino-propionsäurenitril in der 4-fachen Menge Alkohol, sättigt mit Chlorwasserstoff, neutralisiert nach 12-stdg. Stehen mit Natriumcarbonat, destilliert den Alkohol im Vakuum ab, löst den Rückstand in Wasser und extrahiert den Ester mit Chloroform (BAILEY, KNOX, *Am. Soc.* **29**, 884). Der salzsaure Iminoäther der α-Semicarbazino-propionsäure wird nach Zusatz von $^1/_2$ Mol.-Gew. Soda mit Wasser erwärmt und der Abdampfrückstand mit Essigester ausgezogen (THIELE, BAILEY, *A.* **303**, 83). — F: 108° (T., B.). Unlöslich in Äther und Ligroin, löslich in Aceton, Alkohol, Chloroform und Benzol, sehr leicht in Wasser (T., B.). — Wird durch Barythydrat zur α-Semicarbazino-propionsäure verseift (T., B.). — Wird durch Erwärmen mit 80%iger Schwefelsäure in α-Hydrazino-propionsäure übergeführt (T., B.). Geht durch Einw. von alkoholischem Alkali oder von Mineralsäuren oder durch Erhitzen in 3.5-Dioxy-6-methyl-(1.2.4)-triazin-dihydrid-(1.6)
$$\begin{array}{l} CH_3\cdot CH\cdot NH\cdot N \\ HO\cdot C : N{-\!-}C\cdot OH \end{array}$$
(Syst. No. 3888) über (B., *Am.* **28**, 398). Bei der Einw. von Phenylsenföl entsteht 1-Ureido-5-methyl-3-phenyl-2-thio-hydantoin
$$\begin{array}{l} H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N{-\!-\!-\!-\!-}CH\cdot CH_3 \\ \qquad\qquad CS\cdot N(C_6H_5)\cdot CO \end{array}$$
(B., *Am. Soc.* **26**, 1012). Mit Benzoldiazoniumchlorid entsteht die Verbindung $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N(N:N\cdot C_6H_5)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (B., K.).

α-Semicarbazino-propionsäure-propylester $C_7H_{15}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Semicarbazino-propionsäurenitril und Propylalkohol durch Behandlung mit HCl und Neutralisation mit Natriumcarbonat nach 12-stdg. Stehen (BAILEY, KNOX, *Am. Soc.* **29**, 884). — Nadeln (aus Essigester). F: 89° (B., *Am.* **28**, 397). Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in Benzol, sehr wenig in Äther (B.). — Gibt mit Permanganat das Semicarbazon des Brenztraubensäurepropylesters (B.).

α-Semicarbazino-propionsäure-amid $C_4H_{10}O_2N_4 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von konz. Salzsäure auf α-Semicarbazino-propionsäure-nitril bei 24-

stdg. Stehen (THIELE, BAILEY, *A.* **303**, 81). — Glasglänzende Krystalle mit 1 H_2O. Schmilzt wasserhaltig bei 99—106°, wasserfrei bei 142°. — Oxydation mit $KMnO_4$ gibt das Semicarbazon des Brenztraubensäureamids. Beim Kochen mit verd. Salzsäure entsteht 3.5-Dioxy-6-methyl-1.2.4-triazin-dihydrid-(1.6) (Syst. No. 3888).

α-Semicarbazino-propionsäure-iminoäthyläther $C_6H_{14}O_2N_4 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot C(:NH)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Das Bis-hydrochlorid entsteht aus α-Semicarbazino-propionsäurenitril in absol. Alkohol mit trocknem Chlorwasserstoff (TH., B., *A.* **303**, 83). — $C_6H_{14}O_2N_4 + 2HCl$. Krystallinisch. Ist sehr hygroskopisch. Schmilzt bei 124—128° (unter stürmischer Zers.). Geht beim Erwärmen mit Wasser in α-Semicarbazino-propionsäureäthylester über.

α-Semicarbazino-propionsäure-nitril $C_4H_8ON_4 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus Acetaldehyd-semicarbazon mit überschüssiger 60%iger Blausäure (THIELE, BAILEY, *A.* **303**, 79; vgl. ACREE, BAILEY, *Am.* **37**, 364). — Krystalle (aus Alkohol). F: 131° (TH., B.). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Ligroin, Benzol und Chloroform (TH., B.). — Spaltet beim Erhitzen sehr leicht HCN ab (TH., B.). Wirkt stark reduzierend (TH., B.). Oxydation mit $KMnO_4$ liefert das Semicarbazon des Brenztraubensäurenitrils (TH., B.). Geht bei 24-stdg. Stehen in der Kälte mit konz. Salzsäure in α-Semicarbazino-propionsäureamid über (TH., B.). Gibt mit alkoh. Salzsäure das Bis-hydrochlorid des α-Semicarbazino-propionsäureimino-äthyläthers (s. o.).

α-[Acetyl-semicarbazino]-propionsäure-äthylester $C_8H_{15}O_4N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Semicarbazinopropionsäure-äthylester bei Behandlung mit Acetylchlorid und $NaHCO_3$ in Benzollösung (BAILEY, ACREE, *B.* **33**, 1532). — F: 141°. Unlöslich in Äther, Ligroin. — Liefert durch Kochen mit Kalilauge 5-Oxy-3-methyl-triazol-α-propionsäure-(2) $\begin{matrix} HO\cdot C:N\cdot N\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H \\ N{=\!=}C\cdot CH_3 \end{matrix}$ (Syst. No. 3872).

α-[Chloracetyl-semicarbazino]-propionsäure-äthylester $C_8H_{14}O_4N_3Cl = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N(CO\cdot CH_2Cl)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Semicarbazino-propionsäureäthylester mit Chloracetylchlorid unter Zusatz von K_2CO_3 oder $NaHCO_3$ in Benzollösung (B., A., *B.* **33**, 1521). — F: 135° (B., A., *B.* **33**, 1536).

α-[Acetyl-semicarbazino]-propionsäure-nitril $C_6H_{10}O_2N_4 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CN$. *B.* Durch Erhitzen von α-Semicarbazino-propionsäurenitril mit Acetylchlorid und K_2CO_3 in Essigester (B., A., *B.* **33**, 1532). — Schmilzt bei 164° unter Gasentwicklung. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol. — Geht durch Kochen mit Kalilauge in 5-Oxy-3-methyl-triazol-α-propionsäure-(2) (Syst. No. 3872) über.

α-[Propionyl-semicarbazino]-propionsäure-äthylester $C_9H_{17}O_4N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N(CO\cdot C_2H_5)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Semicarbazino-propionsäure-äthylester mit Propionylchlorid unter Zusatz von K_2CO_3 oder $NaHCO_3$ in Benzollösung (B., A., *B.* **33**, 1521). — Krystalle (aus Aceton). F: 156°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Geht durch Kochen mit Barytwasser in Oxy-äthyl-triazol-propionsäure $\begin{matrix} HO\cdot C:N\cdot N\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H \\ N{=\!=}C\cdot C_2H_5 \end{matrix}$ über (B., A., *B.* **33**, 1534).

α-[Butyryl-semicarbazino]-propionsäure-äthylester $C_{10}H_{19}O_4N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N(CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Wasser oder Benzol). F: 148° (B., A., *B.* **33**, 1535).

α-[Isobutyryl-semicarbazino]-propionsäure-äthylester $C_{10}H_{19}O_4N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N[CO\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Essigester). F: 182° (B., A., *B.* **33**, 1535).

α-[Isovaleryl-semicarbazino]-propionsäure-äthylester $C_{11}H_{21}O_4N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N[CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Prismen (aus Wasser). F: 174°. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Wasser, fast unlöslich in Benzol (B., A., *B.* **33**, 1536).

α-[Carbäthoxy-semicarbazino]-propionsäure-äthylester $C_9H_{17}O_5N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. F: 148° (B., A., *B.* **33**, 1537).

α-[Carbäthoxy-semicarbazino]-propionsäure-nitril $C_7H_{12}O_3N_4 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CH_3)\cdot CN$. *B.* Beim Kochen einer Benzollösung des α-Semicarbazino-propionsäurenitrils mit Chlorameisensäureäthylester (ACREE, *Am.* **37**, 365). — Krystalle (aus Benzol + Alkohol). — F: 173°. Leicht löslich in Aceton, löslich in Essigester, Wasser, Alkohol, schwer in Chloroform. — Wird durch Barytwasser zu Urazol-propionsäure $\begin{matrix} CO\cdot NH\cdot N\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H \\ NH{-\!-\!-}CO \end{matrix}$ verseift.

α.α'-Hydrazopropionsäure $C_6H_{12}O_4N_2 = HO_2C\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen der Ester (S. 559) mit Barythydrat (THIELE, BAILEY, *A.* **303**, 90). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 198° (Gasentwicklung).

α.α'-Hydrazopropionsäure-dimethylester $C_8H_{16}O_4N_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Analog dem Diäthylester (TH., B., *A.* **303**, 90). — Krystalle (aus Ligroin). F: 93°. Kp_{720}: 220°.

α.α'-Hydrazopropionsäure-diäthylester $C_{10}H_{20}O_4N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Das nicht rein isolierbare Dinitril der Hydrazopropionsäure, aus einer Lösung von Hydrazin, Acetaldehyd-Ammoniak und KCN beim Zutropfen von Schwefelsäure entstehend, wird durch Stehenlassen mit konz. Salzsäure in das Amid verwandelt und dieses durch Äthylalkohol, der mit HCl gesättigt ist, in den Ester übergeführt (TH., B., *A.* **303**, 87). Aus α-Hydrazino-propionsäure durch Behandeln mit äquimolekularen Mengen Salzsäure, Aldehyd und KCN, Sättigen des Reaktionsproduktes mit HCl und Verestern (TH., B.). — Prismen (aus Ligroin). F: 78°. Kp_{750}: 245°. Löslich in allen Lösungsmitteln.

4. Hydrazinoderivate der Monocarbonsäuren $C_4H_8O_2$.

1. *Hydrazinoderivate der Butansäure* $C_4H_8O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

2-Hydrazino-butansäure-(1), α-Hydrazino-propan-α-carbonsäure, α-Hydrazino-buttersäure $C_4H_{10}O_2N_2 = H_2N\cdot NH\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Isonitramino-buttersäure (S. 576) durch Reduktion mit Natriumamalgam; man schüttelt die schwach angesäuerte Lösung mit Benzaldehyd aus und zerlegt die Benzylidenverbindung mit heißem Wasser (W. TRAUBE, LONGINESCU, *B.* **29**, 674). — Krystalle. F: 208°.

3-Semicarbazino-butansäure-(1)-äthylester, β-Semicarbazino-buttersäure-äthylester $C_7H_{15}O_3N_3 = CH_3\cdot CH(NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. RUPE, KESSLER, *B.* **42**, 4510. — *B.* In geringer Menge, neben viel β-Semicarbazino-buttersäuresemicarbazid, durch Einw. von salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat auf Crotonsäureäthylester (RUPE, HINTERLACH, *B.* **40**, 4769). — Krystalldrusen (aus Alkohol). F: 127°. Schwer löslich in Alkohol.

β-Semicarbazino-buttersäure-semicarbazid $C_6H_{14}O_3N_6 = CH_3\cdot CH(NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. RUPPE, KESSLER, *B.* **42**, 4510. — *B.* Aus Crotonsäureäthylester und salzsaurem Semicarbazid in Gegenwart von Kaliumacetat als Hauptprodukt neben wenig β-Semicarbazino-buttersäure-äthylester (RUPE, HINTERLACH, *B.* **40**, 4769). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 151°. Löslich in Alkohol.

2. *Hydrazinoderivate der Methylpropansäure* $C_4H_8O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CO_2H$.

2-Hydrazino-methylpropansäure, β-Hydrazino-propan-β-carbonsäure, α-Hydrazino-isobuttersäure $C_4H_{10}O_2N_2 = H_2N\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus azoisobuttersaurem Kalium (S. 563) bei Behandlung mit Säuren, neben Aceton und CO_2 (THIELE, HEUSER, *A.* **290**, 38). — *Darst.* Man behandelt das Aceton-semicarbazon mit starker Blausäure, übergießt das erhaltene rohe α-Semicarbazino-isobutyronitril mit ca. 6—8 Tln. rauchender Salzsäure, verdünnt nach 2 Tagen mit $^1/_3$ Vol. Wasser, kocht auf, dampft ein und schüttelt nach Zusatz von Natriumacetat mit Benzaldehyd; man zerlegt die reine Benzal-α-hydrazino-isobuttersäure durch Einleiten eines Dampfstromes in ihre wäßr. Suspension (T., H., *A.* **290**, 17). — Schuppen (aus Alkohol). F: 237° (Zers.) (TH., H.). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol und Äther (TH., H.). — Reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung und FEHLINGsche Lösung schon in der Kälte (TH., H.). Spaltet bei der Oxydation mit Bromwasser den Stickstoff quantitativ ab (TH., H.). Zerfällt bei längerem Kochen mit konz. Salzsäure unter Abspaltung von Hydrazin (TH., H.). Gibt mit Aceton und Kaliumcyanid α.α'-Hydrazo-isobuttersäure-mononitril (TH., H.). Liefert mit Acetessigester Methylpyrazolonisobuttersäure

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot C:N\cdot N\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H \\ \quad\;\; CH_2{-}CO \end{array}$$

(Syst. No. 3561) (TH., H.). Gibt mit Phenylsenföl die Verbindung

$$\begin{array}{lll} H_2N\cdot N & & C(CH_3)_2 \\ & SC\cdot N(C_6H_5)\cdot CO & \end{array}$$

(Syst. No. 3587) (BAILEY, *Am. Soc.* **26**, 1020). — $C_4H_{10}O_2N_2 + HCl$. Nadeln. F: 156—157°. Leicht löslich in Wasser und verd. Alkohol (TH., H.). — $C_4H_{10}O_2N_2 + HNO_3$. Blättchen. F: 146°. Leicht löslich in Wasser (TH., H.). — $2C_4H_{10}O_2N_2 + H_2SO_4$. Nadeln. F: 189° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser (TH., H.).

α-Hydrazino-isobuttersäure-äthylester $C_6H_{14}O_2N_2$ ($+ H_2O$?) $= H_2N\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ ($+ H_2O$?). *B.* Aus α-Hydrazino-isobuttersäure mit Alkohol und Chlorwasserstoff (THIELE, HEUSER, *A.* **290**, 19). — Flüssig. Kp_{13}: 93—95°. Sehr flüchtig.

α-Semicarbazino-isobuttersäure $C_5H_{11}O_3N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Semicarbazino-isobuttersäureamid durch Barytwasser (BAILEY, *Am.* **28**, 401). — Würfel. F: 194° (Zers.). Leicht löslich in Wasser; löslich in 160 Tln. Alkohol.

α-Semicarbazino-isobuttersäure-methylester $C_6H_{13}O_3N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Semicarbazino-isobuttersäure mit 3%iger methylalkoholischer Salzsäure (B., *Am.* **28**, 402). — Nadeln. F: 106,5°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, kaltem Chloroform, schwer in Äther.

α-Semicarbazino-isobuttersäure-äthylester $C_7H_{15}O_3N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Semicarbazino-isobuttersäure mit alkoh. Salzsäure (B., *Am.* **28**, 402). — Prismen (aus Benzol). F: 97° (B., *Am.* **28**, 402). — Gibt mit Phenylsenföl die Verbindung $\begin{array}{l} H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N \text{———} C(CH_3)_2 \\ \quad\quad\quad\quad SC \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \end{array}$ (Syst. No. 3587) (B., *Am. Soc.* **26**, 1013).

α-Semicarbazino-isobuttersäure-amid $C_5H_{12}O_2N_4 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei eintägigem Stehen von α-Semicarbazino-isobuttersäure-nitril mit rauchender Salzsäure; man verdunstet im Vakuum über Natronkalk und zerlegt den Rückstand durch Ammoncarbonat (THIELE, STANGE, *A.* **283**, 36). — Krystalle (aus Wasser). F: 205—206°. (Zers.). Leicht löslich in Alkohol. — Mit angesäuerter Kaliumpermanganatlösung entsteht die Verbindung $H_2N \cdot CO \cdot N:N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$.

α-Semicarbazino-isobuttersäure-nitril $C_5H_{10}ON_4 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$. *B.* Bei 3—4-tägigem Stehen von Aceton-semicarbazon mit konz. Blausäurelösung (TH., ST., *A.* **283**, 33). — Tafeln (aus Methylalkohol + Äther). F: 144°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther und den meisten anderen Lösungsmitteln. — Mit angesäuerter Kaliumpermanganatlösung entsteht die Verbindung $H_2N \cdot CO \cdot N:N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$.

α-[Carbaminylsemicarbazino]-isobuttersäure-nitril, α-[Allophanylhydrazino]-isobuttersäure-nitril $C_6H_{11}O_2N_5 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$. *B.* Aus Isopropylidenaminobiuret (Bd. III, S. 102) und konz. Blausäure (THIELE, UHLFELDER, *A.* **303**, 103). — Wasserklare Tafeln und Säulen. F: 146°. Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Methylalkohol und Äther. — Reduziert alkal. Silbernitratlösung schon in der Kälte. Wird durch $KMnO_4$ zu der Verbindung $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot N:N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$ oxydiert.

α.α'-Hydrazoisobuttersäure $C_8H_{16}O_4N_2 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man läßt das Mono- oder Dinitril der α.α'-Hydrazoisobuttersäure mit 8—10 Tln. konz. Salzsäure 24 Stdn. stehen, verdünnt dann mit ½ Vol. Wasser und kocht 1 Stde. lang; man verdunstet die Lösung und dampft den Rückstand wiederholt mit Wasser ein (THIELE, HEUSER, *A.* **290**, 25). — Prismen (aus Wasser). F: 223—224° (TH., H.). Destilliert teilweise unzersetzt (TH., H.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol, Äther und Essigester (TH., H.). Sehr leicht löslich in Säuren und Alkalien (TH., H.). Verhält sich bei der Titration Basen gegenüber einbasisch (TH., H., *A.* **290**, 4, 26). — Beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 270° entsteht eine Verbindung $C_8H_{14}O_2N_2$ (s. u.) (TH., H.). Mit Brom entsteht eine gegen 50° schmelzende Verbindung (TH., H.). Mit Phenylsenföl entsteht die Verbindung $\begin{array}{l} (CH_3)_2C \text{———} N \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CS \end{array}$ (BAILEY, *Am. Soc.* **26**, 1012). — $NH_4C_8H_{15}O_4N_2$. Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser (TH., H.). — $KC_8H_{15}O_4N_2$. Krystallinisch (TH., H.). — $Ca(C_8H_{15}O_4N_2)_2 + 2H_2O$. Nadeln (TH., H.). — $C_8H_{16}O_4N_2 + HCl + H_2O$. Warzen (TH., H.).

Verbindung $C_8H_{14}O_2N_2$ (?). *B.* Bei 10-stdg. Erhitzen von 5 g α.α'-Hydrazoisobuttersäure auf 270° im geschlossenen Rohr (THIELE, HEUSER, *A.* **290**, 28). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt nicht bei 250°. Sublimierbar. Schwer löslich in Alkohol und Wasser.

α.α'-Hydrazoisobuttersäure-dimethylester $C_{10}H_{20}O_4N_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus α.α'-Hydrazoisobuttersäure mit Methylalkohol und HCl (TH., H., *A.* **290**, 30). — Prismen (aus Ligroin). F: 53—54° (TH., H.). Kp: 216° (TH., H.). — Bromwasser oxydiert zu Azoisobuttersäuredimethylester (TH., H.). Gibt in eisgekühlter, verdünnt salzsaurer Lösung mit $NaNO_2$ ein gelbes Dinitrosamin, das schnell in Stickstoff und α-Nitroso-isobuttersäuremethylester zerfällt; daneben entsteht in geringer Menge ein Polymeres des letzteren (GOMBERG, *A.* **300**, 77).

α.α'-Hydrazoisobuttersäure-diäthylester $C_{12}H_{24}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α.α'-Hydrazoisobuttersäure mit absol. Alkohol und HCl (THIELE, HEUSER, *A.* **290**, 29). — Öl. Kp: 231—233°. D_4^{23}: 0,99784. Löslich in verd. Säuren.

α.α'-Hydrazoisobuttersäure-mononitril, Isobuttersäure-hydrazo-isobuttersäurenitril $C_8H_{15}O_2N_3 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$. *B.* Beim Schütteln von 1 Mol.-Gew. α-Hydrazino-isobuttersäure mit 1 Mol.-Gew. Kaliumcyanid, gelöst in wenig Wasser und 1 Mol.-Gew. Aceton; man fällt nach 1 Tag durch 1 Mol.-Gew. Salzsäure (THIELE, HEUSER,

A. **290**, 21). — Flocken (aus Äther durch Ligroin). F: 100°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, schwer in Ligroin. — Spaltet beim Erwärmen mit Wasser Blausäure ab.

a.a'-Hydrazoisobuttersäure-dinitril $C_8H_{14}N_4$ = NC·C(CH_3)$_2$·NH·NH·C(CH_3)$_2$·CN. *B.* Beim Schütteln von 130 g schwefelsaurem Hydrazin, gelöst in möglichst wenig warmem Wasser, mit der konz. wäßr. Lösung von 130 g Kaliumcyanid und 116 g Aceton (TH., H., *A.* **290**, 22). — Tafeln (aus Äther). F: 92—93°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Bromwasser erzeugt Azoisobuttersäurenitril. Wasser spaltet in der Wärme HCN ab.

N.N'-Dinitroso-a.a'-hydrazoisobuttersäure $C_8H_{14}O_6N_4$ = HO_2C·C(CH_3)$_2$·N(NO)·N(NO)·C(CH_3)$_2$·CO_2H. (Die aus den Umsetzungen gefolgerte Formel konnte der Unbeständigkeit wegen durch Analyse nicht kontrolliert werden.) *B.* Durch Lösen von a.a'-Hydrazoisobuttersäure in Natronlauge, Versetzen mit 2 Mol.-Gew. $NaNO_2$ und Eintragen in verd., mit Eis versetzte Salzsäure (1 : 3) (GOMBERG, *A.* **300**, 66). — Sehr explosives, kleinkrystallinisches Pulver. Unter Zers. und Grünfärbung löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig. Gegen Mineralsäuren ziemlich beständig. Nur bei sehr starker Kühlung ohne Zers. in Alkali löslich und durch Salzsäure wieder abscheidbar. — Gibt beim Übergießen mit Alkalien unter Stickstoffentwicklung a-Isonitramino-isobuttersäure und eine Säure $C_8H_{16}O_7N_2$ (s. u.). Liefert, mit Natriumphosphat oder -borat behandelt, unter Stickstoffentwicklung a-Oxy-isobuttersäure und a-Isonitramino-isobuttersäure.

Verbindung $C_8H_{16}O_7N_2$. *B.* Aus N.N'-Dinitroso-a.a'-hydrazoisobuttersäure beim Übergießen mit Alkalien, neben a-Isonitramino-isobuttersäure (GOMBERG, *A.* **300**, 68). — Weiße Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 92—93°. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Entwickelt beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure ein Gas und hinterläßt a-Oxy-isobuttersäure. Gibt nicht die LIEBERMANNsche Reaktion.

N.N'-Dinitroso-a.a'-hydrazoisobuttersäure-dinitril $C_8H_{12}O_2N_6$ = NC·C(CH_3)$_2$·N(NO)·N(NO)·C(CH_3)$_2$·CN. *B.* Aus a.a'-Hydrazoisobuttersäuredinitril in verd., stark gekühlter Salzsäure mit 2 Mol.-Gew. $NaNO_2$ (THIELE, HEUSER, *A.* **290**, 23). — Gelbe Krystalle. F: 43—44°. — Beim Erwärmen mit Wasser auf 60° entsteht Azoisobuttersäure-dinitril.

5. Hydrazinoderivat der 2-Methyl-butansäure-(4) $C_5H_{10}O_2$ = (CH_3)$_2$CH·CH_2·CO_2H.

3-Hydrazino-2-methyl-butansäure-(4), a-Hydrazino-β-methyl-propan-a-carbonsäure, a-Hydrazino-isovaleriansäure $C_5H_{12}O_2N_2$ = H_2N·NH·CH(CO_2H)·CH(CH_3)$_2$. *B.* Aus a-Isonitramino-isovaleriansäure durch Reduktion mit Natriumamalgam (W. TRAUBE, LONGINESCU, *B.* **29**, 671). — F: 215°.

2. Hydrazinoderivat einer Dicarbonsäure.

Hydrazinoderivat der Methylsäure-propensäure $C_4H_4O_4$ = CH_2:C(CO_2H)$_2$.

Hydrazomethylenmalonsäure-tetraäthylester $C_{16}H_{24}O_8N_2$ = (C_2H_5·O_2C)$_2$C:CH·NH·NH·CH:C(CO_2·C_2H_5)$_2$ s. Bd. III, S. 787.

E. Hydrazino-oxo-carbonsäure.

Hydrazinoderivat des 3-Methylsäure-pentanons $C_6H_{10}O_3$ = CH_3·CO·CH(C_2H_5)·CO_2H.

Semicarbazon des a-[a-Semicarbazino-äthyl]-acetessigsäure-äthylesters, Semicarbazid-semicarbazon des a-Äthyliden-acetessigsäure-äthylesters $C_{10}H_{20}O_4N_6$ = CH_3·C(: N·NH·CO·NH_2)·CH(CO_2·C_2H_5)·CH(CH_3)·NH·NH·CO·NH_2. Zur Konstitution vgl. RUPE, KESSLER, *B.* **42**, 4510. — *B.* Durch Einw. von salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat auf Äthylidenacetessigester in verd. Alkohol (RUPE, HINTERLACH, *B.* **40**, 4768). — Blättchen. F: 168°. — Wird beim Erwärmen rot; auch die warmen Lösungen in Wasser oder Alkohol färben sich unter Zers. (Abscheidung von Hydrazodicarbonamid) rot.

XI. Azo-Verbindungen.

(Verbindungen, die vom Typus R·N:NH ableitbar sind; vgl. dazu „Leitsätze", Bd. I, S. 10—11, § 12a.)

A. Azoderivate der Kohlenwasserstoffe.

1. Methyldiimid $CH_4N_2 = CH_3 \cdot N:NH$.

Dimethyldiimid, Azomethan $C_2H_6N_2 = CH_3 \cdot N:N \cdot CH_3$. *B.* Man läßt eine konz. Lösung von 12 g salzsaurem N.N'-Dimethyl-hydrazin (S. 547) in eine konz. Lösung von 30 g K_2CrO_4 einfließen; man destiliert das Azomethan bei 20 mm Druck aus dem Reaktionsgemisch ab (Thiele, *B.* **42**, 2578). Durch Einw. von salpetriger Säure auf N.N'-Dimethyl-hydrazin (Knorr, Weidel, *B.* **42**, 3523 Anm. 4). — Farbloses Gas, in verflüssigtem Zustand leicht gelb gefärbt; erstarrt bei —78° zu farblosen Blättern; Kp_{751}: 1,5°; D_{15}^{0}: 0,744; leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion; in jedem Verhältnis mischbar mit organischen Lösungsmitteln (Th.). Der Geruch erinnert an den niederer ungesättigter Kohlenwasserstoffe (Th.). Mit leuchtender Flamme brennbar (Th.). Explosiv (Th.). Zerfällt (mit 3 Vol. CO_2 verdünnt) beim Erhitzen wesentlich in N_2 und Äthan; in untergeordneter Menge entstehen Äthylen und Methan (Th.). Bei der Explosion des unverdünnten Gases durch den elektrischen Funken (unter höchstens $^1/_4$ Atmosphäre Druck) entstehen wesentlich Wasserstoff, Äthylen, Methan und Stickgas; die Bildung von Äthan tritt zurück (Th.). — Wird von Natronlauge und Zinkstaub bei 0° oder von Natriumamalgam zu N.N'-Dimethyl-hydrazin reduziert (Th.). Salzsäure spaltet in Methylhydrazin und Formaldehyd (Th.).

2. Äthyldiimid $C_2H_6N_2 = C_2H_5 \cdot N:NH$.

Äthyldiimidsulfonsäure, Diazoäthansulfonsäure $C_2H_6O_3N_2S = C_2H_5 \cdot N:N \cdot SO_3H$. *B.* Man erhält das Kaliumsalz durch Versetzen einer konz. wäßr. Lösung von N-äthyl-hydrazin-N'-sulfonsaurem Kalium mit gelbem Quecksilberoxyd (E. Fischer, Troschke, *A.* **199**, 302). — $KC_2H_5O_3N_2S$. Weiße Nadeln oder Blättchen (aus Wasser + Alkohol). In Wasser leicht löslich. Verpufft heftig beim Erhitzen. — Wird von Zinkstaub und Essigsäure glatt in N-Äthyl-hydrazin-N'-sulfonsäure übergeführt. Entwickelt beim Kochen mit Säuren Stickstoff und SO_2.

B. Azo-carbonsäuren.

1. Diimid-carbonsäure, Diimid-ameisensäure $CH_2O_2N_2 = HN:N \cdot CO_2H$.

Abkömmlinge dieser Säure sind als Kohlensäure-Derivate eingeordnet; s. Bd. III, S. 122 bis 123.

2. Diimid-isobuttersäure $C_4H_8O_2N_2 = HN:N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$.

Carbaminyl-diimid-isobuttersäureäthylester, Ameisensäureamid-azo-isobuttersäureäthylester $C_7H_{13}O_3N_3 = H_2N \cdot CO \cdot N:N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Oxydation von α-Semicarbazino-isobuttersäure-äthylester mit Bromwasser in geringem Überschuß (Bailey, Knox, *Am. Soc.* **29**, 890). — Goldgelbe Krystalle (aus Wasser oder Benzol). F: 83°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Petroläther. — Zersetzt sich bei 120° unter Gasentwicklung.

Ameisensäureamid-azo-isobuttersäureamid $C_5H_{10}O_2N_4 = H_2N \cdot CO \cdot N:N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei der Oxydation von α-Semicarbazino-isobuttersäure-amid mit $KMnO_4$ und verd. Schwefelsäure unter Kühlung; man übersättigt mit $(NH_4)_2SO_4$, schüttelt mit Aceton aus, verjagt dieses und extrahiert den Rückstand mit Alkohol (Thiele, Stange,

A. **283**, 36). — Tiefgelbe Krystalle (aus Wasser). F: 151° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther.

Ameisensäureamid-azo-isobuttersäurenitril $C_5H_8ON_4 = H_2N \cdot CO \cdot N:N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von $KMnO_4$-Lösung in die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von α-Semicarbazino-isobuttersäure-nitril in wenig Wasser unter Kühlung; man neutralisiert die filtrierte Lösung mit Ammoniak und schüttelt mit Äther aus (Th., St., *A.* **283**, 34). — Citronengelbe Tafeln (aus Benzol). F: 78°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton und Essigester, schwer in Chloroform und CS_2. — Zerfällt durch verd. Kalilauge schon in der Kälte in CO_2, Ammoniak, Stickstoff und Isobuttersäurenitril.

Ameisensäureureid-azo-isobuttersäurenitril $C_6H_9O_2N_5 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot N:N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$. *B.* α-[Allophanylhydrazino]-isobuttersäure-nitril wird in konz. wäßr., mit Schwefelsäure angesäuerter Lösung unter Eiskühlung durch $KMnO_4$ oxydiert (Thiele, Uhlfelder, *A.* **303**, 104). — Gelbe Tafeln (aus Benzol). F: 127° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform. — Mit Alkalien versetzte Lösungen zersetzen sich schon in der Kälte unter Gasentwicklung.

Diimid-diisobuttersäure, Azoisobuttersäure $C_8H_{14}O_4N_2 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot N:N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei mehrstündigem Stehen des Diäthylesters mit methylalkoholischem Kali; man wäscht den ausgeschiedenen Niederschlag erst mit 1 Tl. Methylalkohol + 1 Tl. Äther, dann mit Äther (Thiele, Heuser, *A.* **290**, 37). — $K_2C_8H_{12}O_4N_2 + H_2O$ (im Vakuum). Prismen (aus Wasser). Schwach gelblich. F: ca. 250° (Zers.). Leicht löslich in Wasser. Zerfällt mit Säuren sofort in CO_2, Aceton und α-Hydrazinoisobuttersäure.

Azoisobuttersäure-dimethylester $C_{10}H_{18}O_4N_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot N:N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Wie beim Äthylester (s. u.) (Th., H., *A.* **290**, 35). — Weiße Spieße und Tafeln (aus Ligroin). F: 33°. Ist in geschmolzenem Zustand oder in konz. Lösung ganz schwach gelb. — Zerfällt oberhalb 80° in Stickstoff und Tetramethylbernsteinsäuredimethylester.

Azoisobuttersäure-diäthylester $C_{12}H_{22}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot N:N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei allmählichem Eintragen (unter Kühlung und Umschütteln) von Bromwasser in die Lösung von Hydrazoisobuttersäure-diäthylester in Salzsäure (1 : 1) (Th., H., *A.* **290**, 34). Bei gelindem Erwärmen von salzsaurem Azoisobuttersäure-bis-iminoäthyläther mit Wasser (Th., H.). — Flüssig. $D_4^{24,6}$: 0,9884. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür α.α'-Hydrazoisobuttersäure-diäthylester.

Azoisobuttersäure-diamid $C_8H_{16}O_2N_4 = H_2N \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot N:N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei 3—4-wöchigem Stehen von 2 g Azoisobuttersäurediäthylester, gelöst in wenig Alkohol, mit konz. Ammoniak (Th., H., *A.* **290**, 36). — Wasserfreie Tafeln (aus Methylalkohol); Nadeln mit $2H_2O$ (aus verd. Alkohol). Fast farblos. Die wasserfreie Verbindung zersetzt sich bei 104°, ohne zu schmelzen; die krystallwasserhaltige schmilzt bei 94—95° unter Zersetzung.

Azoisobuttersäure-bis-iminomethyläther $C_{10}H_{20}O_2N_4 = CH_3 \cdot O \cdot C(:NH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot N:N \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Das Bis-hydrochlorid entsteht, wenn man 30 g Azoisobuttersäure-dinitril mit 200 ccm Methylalkohol übergießt und Chlorwasserstoff bis zur Lösung einleitet (Th., H., *A.* **290**, 33). — $C_{10}H_{20}O_2N_4 + 2HCl$. Krystalle. F: 133—134° (Zers.). Liefert beim Stehen mit Wasser Azoisobuttersäure-dimethylester.

Azoisobuttersäure-bis-iminoäthyläther $C_{12}H_{24}O_2N_4 = C_2H_5 \cdot O \cdot C(:NH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot N:N \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Das Bis-hydrochlorid entsteht aus Azoisobuttersäure-dinitril mit Alkohol und Chlorwasserstoff (Th., H., *A.* **290**, 32). — $C_{12}H_{24}O_2N_4 + 2HCl$. Farblose Krystallmasse. F: 106—107° (Zers.). Beim Erhitzen entsteht eine bei 124° schmelzende Verbindung.

Azoisobuttersäure-dinitril $C_8H_{12}N_4 = NC \cdot C(CH_3)_2 \cdot N:N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$. *B.* Bei allmählichem Eintragen (unter Kühlung) von 1660 ccm Bromwasser in die mit Salzsäure (2 : 1) versetzte Lösung von 60 g Hydrazoisobuttersäure-dinitril in wenig Alkohol (Th., H., *A.* **290**, 30). — Weiße Nadeln und Prismen (aus Äther). Schmilzt bei 105—106°, dabei in Stickstoff und Tetramethylbernsteinsäuredinitril (Bd. II, S. 707, Z. 27 v. o.) zerfallend. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Verbindet sich mit 2 Mol.-Gew. Hydroxylamin zu Azoisobuttersäure-di-amidoxim. Liefert beim Kochen mit 80%iger Schwefelsäure Tetramethylbernsteinsäure (Bd. II, S. 706) und deren Anhydrid.

Azoisobuttersäure-bis-amidoxim $C_8H_{18}O_2N_6 = H_2N \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot N:N \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH_2$. *B.* Zur absol.-alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. Azoisobuttersäure-dinitril fügt man eine mit Alkohol verdünnte Lösung von je 2 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und $NaHCO_3$ in wenig Wasser und läßt 24 Stdn. stehen (Thiele, Heuser, *A.* **290**, 34). — Kryställchen (aus wenig alkoholhaltigem Eisessig durch Ligroin). F: 154°.

XII. Diazo-Verbindungen.

(Verbindungen vom Typus R·N:N·OH.)

Die Diazo-Verbindungen R·N:N·OH sind desmotrop mit N-Nitroso-derivaten primärer Amine R·NH·NO; Verbindungen, in denen die Gruppe NH·NO anzunehmen ist, sind indessen in der acyclischen Reihe nicht bekannt. Die N-Nitroso-derivate sekundärer Amine (R)(R')N·NO sind bei den entsprechenden Aminen als Salpetrigsäure-derivate eingeordnet, z. B. Dimethylnitrosamin $(CH_3)_2N \cdot NO$, S. 84.

A. Diazo-Kohlenwasserstoffe.

1. Oxy-methyl-diimid, „Methylazosäure" $CH_4ON_2 = CH_3 \cdot N:N \cdot OH$. *B.* Die Alkalisalze entstehen aus Nitrosomethylurethan (S. 85) und konz. Alkalilaugen bei ca. 0° (HANTZSCH, LEHMANN, *B.* **35**, 901). — $NaCH_3ON_2 + H_2O$. — $KCH_3ON_2 + H_2O$. Weiße Schüppchen. Sehr zersetzlich. Wird an nicht absolut trockner Luft gelb und bläht sich unter Entwicklung von Diazomethan schwammig auf. Zersetzt sich mit Wasser explosionsartig unter Bildung von Diazomethan. — $KCH_3ON_2 + C_2H_5 \cdot OH$. *B.* Aus Nitrosomethylurethan und äther. Kaliumäthylatlösung. Weißer Niederschlag. Wird durch Wasser rasch zersetzt, indem teils Diazomethan, teils unter Stickstoffentwicklung Methyläthyläther entsteht. — $RbCH_3ON_2 + H_2O$.

„**Diazomethan**" $CH_2N_2 = CH_2\!\!<\!\!\begin{array}{c}N\\ \vdots\\ N\end{array}$ s. Syst. No. 3461.

2. Oxy-äthyl-diimid, „Äthylazosäure" $C_2H_6ON_2 = C_2H_5 \cdot N:N \cdot OH$.

„**Diazoäthan**" $C_2H_4N_2 = CH_3 \cdot CH\!\!<\!\!\begin{array}{c}N\\ \vdots\\ N\end{array}$ s. Syst. No. 3461.

„**Diazoäthansulfonsäure**" $C_2H_6O_3N_2S = C_2H_5 \cdot N:N \cdot SO_3H$ s. S. 562.

B. Diazoderivat einer Oxo-Verbindung.

„**Diazoacetylaceton**" $C_5H_6O_2N_2 = \begin{array}{l}CH_3 \cdot C \cdot O \cdot N\\ CH_3 \cdot CO \cdot C —— N\end{array}$ s. Syst. No. 4545.

C. Diazoderivate der Carbonsäuren.

„**Diazoessigsäure**" $C_2H_2O_2N_2 = \begin{array}{c}N\\ \vdots\\ N\end{array}\!\!>\!CH \cdot CO_2H$ s. Syst. No. 3642.

„β-Oxy-α-diazo-propionsäure-äthylester“ $C_5H_8O_3N_2$ = $\overset{N}{\underset{N}{\ddot{}}}\!\!>C(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ s. Syst. No. 3690.

„Diazoacetessigsäure“ $C_4H_4O_3N_2$ = $\begin{array}{c} CH_3 \cdot C \cdot O \cdot N \\ HO_2C \cdot \ddot{C} — \ddot{N} \end{array}$ bezw. Derivate s. Syst. No. 4585.

XIII. Azoxy-Verbindung.

(Verbindung, die vom Typus $R \cdot N : NH$ (mit $\diagdown O \diagup$) bezw. $R \cdot \ddot{N} : NH$ (mit O) oder $R \cdot N : \ddot{N}H$ (mit O) ableitbar ist.)

Symm. Dinitro-tetramethylazoxymethan (?) $C_6H_{12}O_5N_4$ = $(CH_3)_2C(NO_2) \cdot N \cdot N \cdot C(CH_3)_2 \cdot NO_2$ (mit $\diagdown O \diagup$ zwischen den N) (?) s. Bd. I, S. 651.

XIV. Nitramine, Isonitramine, Nitrosohydroxylamine.

(Verbindungen vom Typus $X \cdot N_2O_2H$.)

Vorbemerkung: In dieser Klasse und der entsprechenden Klasse der cyclischen Reihe (s. Syst. No. 2218 ff.) sind die Verbindungen vom Typus $X \cdot N_2O_2H$ behandelt, für welche die Formeln:

a) $X \cdot NH \cdot NO_2$ (eigentliche Nitramine),

b) $X \cdot N(NO)(OH)$ (eigentliche Nitroso-hydroxylamine)

und außerdem die desmotropen Formeln:

c) $X \cdot N{:}N{\lessdot}^{O}_{OH}$, d) $X \cdot N \overline{\quad} N \cdot OH$ (mit O-Brücke), e) $X \cdot N{\lessdot}^{O}_{N \cdot OH}$

in Betracht gezogen werden.

Verbindungen dagegen, welche den labilen Wasserstoff ersetzt enthalten und sicher auf die Formeln a oder b bezogen werden können, sind unter den Abkömmlingen der Amine $X \cdot NH_2$ bezw. der Hydroxylamine $X \cdot NH \cdot OH$ registriert, also:

Verbindungen der sicheren Struktur $X \cdot NR \cdot NO_2$ als Salpetersäure-Derivate der Amine,

„ „ „ „ $X \cdot N(NO) \cdot OR$ als Salpetrigsäure-Derivate der Hydroxylamine.

Verbindungen, welche zwei Gruppen N_2O_2H in geminaler Bindung enthalten (gem.-Diisonitramine) $(R)(R')C(N_2O_2H)_2$ sind gemäß unseren Leitsätzen, Bd. I, S. 7—8, als funktionelle Derivate der Oxo-Verbindungen $(R)(R')CO$ eingeordnet, z. B. Methylendiisonitramin in Bd. I, S. 592.

Zur Konstitution der Nitramine und Nitroso-hydroxylamine mit labilem Wasserstoffatom vgl.: BAMBERGER, EKECRANTZ, *B.* **29**, 2413; HANTZSCH, *B.* **31**, 177; BRÜHL, *Ph. Ch.* **25**, 626; HANTZSCH, DOLLFUS, *B.* **35**, 229, 258.

A. Verbindungen, welche einmal die Gruppe N_2O_2H enthalten.

a) Verbindungen $C_nH_{2n+2}O_2N_2$.

1. Verbindungen $CH_4O_2N_2 = CH_3 \cdot N_2O_2H$.

1. ***Methylnitrosohydroxylamin*** („Dinitromethylsäure") $CH_4O_2N_2 = CH_3 \cdot N(NO) \cdot OH$ bezw. $CH_3 \cdot N \overline{\quad} N \cdot OH$ (mit O-Brücke). Zur Konstitution vgl. MICHAEL, *J. pr.* [2] **60**, 296. — *B.* Das Zinksalz entsteht, wenn man Zinkdimethyl mit Stickoxyd behandelt, die hierbei entstehende Verbindung mit Wasser zersetzt und in die Lösung CO_2 einleitet (FRANKLAND, *A.* **99**, 369). Man leitet Stickoxyd in die äther. Lösung von Methylmagnesiumjodid, zersetzt dann mit verd. Schwefelsäure und isoliert die Verbindung als Kupfersalz (SAND, SINGER, *A.* **329**, 193). — $NaCH_3O_2N_2 + H_2O$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (F.). —

$Cu(CH_3O_2N_2)_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser, Benzol, unlöslich in absol. Alkohol (SA., SI.). — $Zn(CH_3O_2N_2)_2 + H_2O$. Krystalle (F.).

2. ***Nitraminomethan, N-Nitro-methylamin, Methylnitramin*** $CH_4O_2N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot NO_2$. *B.* Man löst 1 Tl. N-Methyl-urethylan (S. 64) in 5 Tln. absol. Salpetersäure, gießt die Lösung in Wasser, neutralisiert mit Soda und schüttelt mit Äther aus; in die äther. Lösung des entstandenen N-Nitro-N-methyl-urethylans (S. 86) wird Ammoniak eingeleitet, worauf der entstandene Niederschlag des Ammoniumsalzes mit Äther gewaschen und durch Kochen mit Alkohol zersetzt wird (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 7, 354). Man stellt durch Verreiben von Nitrourethansilber mit Methyljodid und Äther eine äther. Lösung von N-Nitro-N-methyl-urethan her und behandelt sie wie bei vorstehender Bildungsweise mit Ammoniakgas (THIELE, LACHMAN, *A.* **288**, 291; FRANCH., *R.* **13**, 309). Beim Nitrieren von Methylharnstoff, neben N-Nitro-N-methyl-harnstoff (DEGNER, V. PECHMANN, *B.* **30**, 652). Aus N-Nitro-N-methyl-harnstoff und wäßr. Ammoniak bei 100° (DEG., v. P.). Bei Einw. von Diazomethan auf Nitroharnstoff (DEG., v. P.). Entsteht als Ammoniumsalz aus N.N'-Dinitro-N.N'-dimethyl-oxamid und überschüssigem Ammoniakwasser (FRANCH., KL., *R.* **8**, 295). Aus N.N'-Dinitro-N.N'-dimethyl-oxamid durch Kochen mit einer Lösung von 2 Mol.-Gew. Ätzbaryt in Wasser; man fällt freien Baryt durch CO_2, dampft die Lösung ein, versetzt den Rückstand mit der theoretischen Menge Schwefelsäure und nimmt das freie Methylnitramin in Äther auf (FRANCH., *R.* **13**, 313).

Flache Nadeln (aus Äther). F: 38° (FRANCH., KL., *R.* **7**, 354). $D_4^{48,6}$: 1,2433 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 388). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Chloroform und Benzol, weniger in Äther, sehr wenig in Petroläther (FRANCH., *R.* **8**, 320). $n_\alpha^{48,6}$: 1,45722; $n_D^{48,6}$: 1,46162; $n_\gamma^{48,6}$: 1,48176 (BRÜHL). Absorptionsspektrum: BALY, DESCH, *Soc.* **93**, 1752. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 0°: 3×10^{-7}, bei 25°: $7,2 \times 10^{-7}$, bei 40° $8,6 \times 10^{-7}$ (HANTZSCH, *B.* **32**, 3072). Leitfähigkeit in verflüssigtem Ammoniak: FRANKLIN, KRAUS, *Am. Soc.* **27**, 196, in Pyridin: H., CALDWELL, *Ph. Ch.* **61**, 231. Reagiert stark sauer (FRANCH., KL., *R.* **7**, 354). Salzbildung mit NH_3: H., *B.* **40**, 3805. — Liefert bei der Destillation N_2O, Methylalkohol, Dimethylnitramin (S. 85) und O·N-Dimethyl-isonitramin (S. 568) (FRANCH., UMBGROVE, *R.* **15**, 211). Bei der Einw. von $KMnO_4$-Lösung entsteht N_2O (FRANCH., *R.* **13**, 321). Mit Zink und Salzsäure entstehen Methylamin, wenig Hydrazin und Methylhydrazin (THIELE, C. MEYER, *B.* **29**, 962). Bei der Behandlung mit Zinkstaub und verd. Essigsäure erfolgt Zerlegung in Stickstoff und Methylalkohol (FRANCH., *R.* **13**, 316). Methylnitramin gibt, in essigsaurer Lösung mit Zink bei Gegenwart von aromatischen Aminen behandelt, Farbstoffe (FRANCH., *R.* **16**, 227). Beim Behandeln der gekühlten wäßr. Lösung von Methylnitramin mit Natriumamalgam entstehen zunächst Methylamin und $NaNO_2$, dann entweicht Stickstoff (FRANCH., *R.* **13**, 318). Bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam und wäßr. Alkohol entsteht Diazomethan, nachgewiesen durch Überführung von gleichzeitig anwesendem β-Naphthol in β-Naphtholmethyläther (THIE., MEY.). Methylnitramin reagiert mit Kaliumnitrit der Hauptsache nach unter Bildung von Stickstoff, Methylalkohol und Kaliumnitrat (FRANCH., *R.* **16**, 226). Methylnitramin wird beim Kochen mit Kalilauge nicht verändert (THIE., LACH.). Beim Erhitzen mit festem Kali entweicht NH_3 und es entsteht Ameisensäure (VAN ERP, *B.* **29**, 475). Methylnitramin wird durch 40%ige Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temp. allmählich unter Entwicklung von N_2O zersetzt (FRANCH., UMB., *R.* **17**, 288). — Das Kaliumsalz des Methylnitramins liefert beim Kochen mit Methyljodid in Alkohol das *Dimethylnitramin* $(CH_3)_2N \cdot NO_2$ (FRANCH., KLOBBIE, *R.* **7**, 355). Das Silbersalz gibt mit Methyljodid ebenfalls Dimethylnitramin, daneben aber O.N-Dimethyl-isonitramin (S. 568) (FRANCH., UMB., *R.* **15**, 219). Methylnitramin wird von Diazomethan in Dimethylnitramin übergeführt (DEG., v. P.). Beim Erhitzen des Methylnitramins mit β-Naphthol entweicht fast aller Stickstoff, und es wird β-Naphtholmethyläther gebildet (FRANCH., UMB., *R.* **15**, 215). Aus Methylnitramin und Phenylisocyanat entsteht N-Nitro-N-methyl-N'-phenyl-harnstoff (SCHOLL, NYBERG, *B.* **39**, 2491; SCH., HOLDERMANN, *A.* **345**, 377).

$KCH_3O_2N_2$. Feine Nadeln. F: 220° (UMBGROVE, FRANCH., *R.* **15**, 198). Explodiert heftig beim Erhitzen oder durch Schlag (FRANCH., KL., *R.* **8**, 297). — $Cu(CH_3O_2N_2)_2$. Tiefblaue Nadeln (FRANCH., *R.* **13**, 325). — $AgCH_3O_2N_2$. Blättchen (aus heißem Wasser) (FRANCH., *R.* **13**, 321). — $Ba(CH_3O_2N_2)_2 + H_2O$. Schuppen. Verliert das Krystallwasser erst oberhalb 120°. 100 Tle. Wasser lösen bei 13,5° 2,12 Tle. wasserhaltigen Salzes und bei 21,3° fast das Doppelte (FRANCH., *R.* **13**, 322). — $Zn(CH_3O_2N_2)_2$ (bei 100°). Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (FRANCH., *R.* **13**, 323). — $Cd(CH_3O_2N_2)_2$. Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser (FRANCH., *R.* **13**, 324). — $Hg(CH_3O_2N_2)_2$. Farblose Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (LEY, KISSEL, *B.* **32**, 1364). — $Co(CH_3O_2N_2)_2$. Tiefpurpurfarben. Sehr leicht löslich in Wasser (FRANCH., *R.* **13**, 324).

Dimethylnitramin, N-Nitro-dimethylamin $C_2H_6O_2N_2 = (CH_3)_2N \cdot NO_2$ s. S. 85—86.

Verbindungen, die aus Methylnitramin gewonnen worden sind, deren Konstitution aber nicht feststeht.

O.N-Dimethyl-isonitramin $C_2H_6O_2N_2 = CH_3 \cdot N:N(:O) \cdot O \cdot CH_3$ oder $CH_3 \cdot N \overset{}{\underset{O}{\text{——}}} N \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben anderen Körpern bei der Destillation von Methylnitramin (FRANCHIMONT, UMBGROVE, *R.* **15**, 213). Entsteht auch neben Dimethylnitramin $(CH_3)_2N \cdot NO_2$ aus dem Silbersalze des Methylnitramins und Methyljodid (F., U.). — Flüssigkeit. Kp: 112°. D^{20}: 1,079. — Wird von konz. Schwefelsäure lebhaft angegriffen. Beim Erhitzen mit wäßr. Kalilauge im geschlossenen Rohr auf 100° werden $^4/_5$ des Stickstoffes frei, und es wird Methylalkohol gebildet. Erzeugt in einer essigsauren Lösung von α-Naphthylamin sofort eine Färbung (Unterschied vom Dimethylnitramin).

N-Methyl-O-äthyl-isonitramin $C_3H_8O_2N_2 = CH_3 \cdot N:N(:O) \cdot O \cdot C_2H_5$ oder $CH_3 \cdot N \underset{O}{\text{——}} N \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des Methylnitramins und Äthyljodid, neben einer Verbindung vom Schmelzpunkt 6° und Methyläthylnitramin $(CH_3)(C_2H_5)N \cdot NO_2$ (UMBGROVE, FRANCHIMONT, *R.* **16**, 402). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{16}: 35°; D^{15}: 1,044 (U., F., *R.* **16**, 402). — Zerfällt beim Erhitzen mit Kalilauge auf 100° im geschlossenen Rohr in Stickstoff, Äthylalkohol, Methylalkohol und Ameisensäure (die beiden letzten sind als Umwandlungsprodukte des primär gebildeten Formaldehyds anzusehen) (U., F., *R.* **16**, 403). Wird von 40%iger Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temp. sofort angegriffen und liefert dabei N_2O, aber kein Äthylen (F., U., *R.* **17**, 291).

Propyl-N-methyl-nitramin $C_4H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot N(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (?). *B.* Aus Methylnitramin, alkohol. Kali und Propylbromid (FRANCHIMONT, VAN DISSEL, *R.* **13**, 327, 328). — Flüssig. Kp: 208—210° (Zers.); Kp_{40}: 115—116°. D^{15}: 1,063.

N-Methyl-O-[β.γ-dibrom-propyl]-isonitramin $C_4H_8O_2N_2Br_2 = CH_3 \cdot N:N(:O) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ oder $CH_3 \cdot N \underset{O}{\text{——}} N \cdot O \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$. *B.* Aus N-Methyl-O-allyl-isonitramin (s. u.) und Brom in Gegenwart von $CHCl_3$ entsteht ein Öl $C_4H_8O_2N_2Br_2$ (D^{20}: 1,934), aus dem sich beim Stehen Nadeln vom Schmelzpunkt 65° ausscheiden (UMBGROVE, FRANCHIMONT, *R.* **15**, 209).

[β.γ-Dibrom-propyl]-N-methyl-nitramin $C_4H_8O_2N_2Br_2 = CH_3 \cdot N(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ (?). *B.* Aus Allyl-N-methyl-nitramin $CH_3 \cdot N(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$ (?) (s. u.) und Brom, beide gelöst in $CHCl_3$ (UMBGROVE, FRANCHIMONT, *R.* **15**, 205). — Krystalle. F: 23°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

Isopropyl-N-methyl-nitramin $C_4H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot N(NO_2) \cdot CH(CH_3)_2$ (?). *B.* Aus Methylnitramin mit alkoh. Kali und Isopropylbromid (FRANCHIMONT, VAN DISSEL, *R.* **13**, 327, 329). — Kp_{40}: 60—61°.

n-Octyl-N-methyl-nitramin $C_9H_{20}O_2N_2 = CH_3 \cdot N(NO_2) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$ (?). *B.* Bei 3-tägigem Erhitzen von 31 g n-Octyljodid mit 10 g Methylnitramin, 10 g Kaliumhydroxyd und 30 g Methylalkohol auf 100° (FRANCHIMONT, VAN ERP, *R.* **14**, 241). — Flüssig. $Kp_{17,5}$: 164,5°. D^{15}: 0,965. — Wird von verd. Kalilauge bei 100° nicht angegriffen.

N-Methyl-O-allyl-isonitramin $C_4H_8O_2N_2 = CH_3 \cdot N:N(:O) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$ oder $CH_3 \cdot N \underset{O}{\text{——}} N \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Methylnitramin beim Kochen mit Allylbromid und alkoh. Kali, neben Allyl-N-methyl-nitramin; man trennt durch fraktionierte Destillation im Vakuum, wobei das N-Methyl-O-allyl-isonitramin zuerst übergeht (UMBGROVE, FRANCHIMONT, *R.* **15**, 207). — Stark riechendes Öl. Kp_{18-20}: 51—52°. D^{15}: 1,047. Leicht flüchtig. — Beim Erhitzen mit wäßr. Kalilauge im geschlossenen Rohr wird Allylalkohol abgespalten. Konz. Schwefelsäure wirkt heftig ein.

Allyl-N-methyl-nitramin $C_4H_8O_2N_2 = CH_3 \cdot N(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$ (?). *B.* siehe im vorstehenden Artikel. — Flüssig. Kp_{18}: 95—96°. D^{15}: 1,1015. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, CS_2, Benzol, Essigsäure und Petroläther (UMB., FRANCH., *R.* **15**, 198). — Kaliumpermanganat liefert [β.γ-Dioxy-propyl]-N-methyl-nitramin (s. u.). Beim Erwärmen mit Kalilauge entstehen Kaliumnitrit und Methylamin. Ähnlich wirkt Silberoxyd bei Gegenwart von Wasser ein (Silberspiegel). Konz. Schwefelsäure reagiert ruhig (UMB., FRANCH.).

[β.γ-Dioxy-propyl]-N-methyl-nitramin $C_4H_{10}O_4N_2 = CH_3 \cdot N(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ (?). *B.* Man versetzt allmählich unter Abkühlen 5 g Allyl-N-methyl-nitramin (s. o.), verteilt in 30 g Wasser, mit einer 1%igen Lösung von 4,5 g $KMnO_4$ (UMB., FRANCH., *R.* **15**, 203). — Liefert ein bei 102° schmelzendes Dibenzoat $C_4H_8O_2N_2(O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$, das aus Äther in Nadeln krystallisiert.

Benzyl-N-methyl-nitramin $C_8H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot N(NO_2) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (?). *B.* Bei 5-stdg. Kochen von 22,5 g Benzylbromid mit 10 g Methylnitramin, 10 g Kaliumhydroxyd und 50 g Methylalkohol (FRANCHIMONT, VAN ERP, *R.* **14**, 242). — Krystalle. F: 22,2°; Kp_{15}: 174—175° (F., VAN E.). $D_4^{25,7}$: 1,1706 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 390). $n_\alpha^{25,4}$: 1,54621; $n_D^{25,4}$: 1,55150; $n_\gamma^{25,4}$: 1,57750 (BR.). — Gibt beim Erhitzen mit verd. Kalilauge auf 150—160° Benzaldehyd, Kaliumbenzoat, Kaliumnitrit und Methylamin (F., VAN E.).

[o-Nitro-benzyl]-N-methyl-nitramin $C_8H_9O_4N_3 = CH_3 \cdot N(NO_2) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (?). *B.* Bei 2-tägigem Kochen von 10 g Methylnitramin mit 10 g Kaliumhydroxyd, 22,5 g o-Nitrobenzylchlorid und 30 g Methylalkohol (FRANCHIMONT, VAN ERP, *R.* **14**, 245). — Gelbliche Nadeln aus (Alkohol + Äther). F: 87°.

2. Verbindungen $C_2H_6O_2N_2 = C_2H_5 \cdot N_2O_2H$.

1. ***Äthylnitrosohydroxylamin*** („Dinitroäthylsäure") $C_2H_6O_2N_2 = C_2H_5 \cdot N(NO) \cdot OH$ bezw. $C_2H_5 \cdot \underset{\diagdown O \diagup}{N\text{——}N} \cdot OH$. Zur Konstitution vgl. MICHAEL, *J. pr.* [2] **60**, 296. — *B.* Beim Einleiten (zweckmäßig unter erhöhtem Druck) von Stickoxyd in eine äther. Zinkdiäthyl-Lösung scheidet sich eine Doppelverbindung $Zn(C_2H_5O_2N_2)_2 + Zn(C_2H_5)_2$ in Krystallen ab, die durch Behandlung mit Wasser in Äthan und das basische Zinksalz $C_2H_5 \cdot N_2O_2 \cdot Zn \cdot OH$ zerlegt wird; leitet man nun CO_2 in die wäßr. Lösung dieses basischen Salzes, so wird Zinkcarbonat gefällt und in Lösung bleibt das Salz $Zn(C_2H_5O_2N_2)_2$ (FRANKLAND, *A.* **99**, 345). Man versetzt Zinkdiäthyl vorsichtig mit Natrium [zwecks Bildung von $ZnNa(C_2H_5)_3$], gibt Benzol hinzu und leitet Stickoxyd ein; hört die Gasabsorption auf, so übergießt man das Produkt mit käuflichem Äther, gibt dann etwas Alkohol und zuletzt Wasser hinzu und leitet CO_2 ein. Man filtriert, verdunstet das Filtrat zur Trockne, zieht das verbleibende Salzgemisch mit absol. Alkohol aus, welcher nur das Salz $NaC_2H_5O_2N_2$ aufnimmt, verdunstet die Lösung zur Trockne, versetzt die wäßr. Lösung des Rückstandes mit $CuSO_4$, verdunstet dann im Vakuum und zieht aus dem Rückstande durch Alkohol das Kupfersalz $Cu(C_2H_5O_2N_2)_2$ aus (FRANKLAND, GRAHAM, *Soc.* **37**, 570). Eine Lösung des freien Äthylnitrosohydroxylamins erhält man durch Zers. des Zinksalzes mit verd. Schwefelsäure und Destillation der Flüssigkeit im Vakuum oder durch Zers. des Bariumsalzes mit Schwefelsäure (F., *A.* **99**, 358). — Die Lösung riecht stechend, rötet blaues Lackmuspapier und zersetzt sich allmählich bei gewöhnlicher Temp. — Das Zinksalz gibt bei Behandlung mit Natriumamalgam Ammoniak und Äthylamin in äquivalenten Mengen (ZUCKSCHWERDT, *A.* **174**, 302). Mit alkoh. Kali entstehen Äthylamin und salpetersaures Salz (ZORN, *B.* **15**, 1008).

$NaC_2H_5O_2N_2$. Schuppen. In Alkohol löslich (F.). — $Cu(C_2H_5O_2N_2)_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Purpurfarbene Prismen (F.). — Silbersalz. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. Zersetzlich (F.). — $AgC_2H_5O_2N_2 + AgNO_3$. Krystallkörner. Schwer löslich in Wasser (F.). — $Mg(C_2H_5O_2N_2)_2$ (bei 100°). Krystallkörner (F.). — $Ca(C_2H_5O_2N_2)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Verliert bei 100° $2H_2O$ (F.). — $Ba(C_2H_5O_2N_2)_2$. Amorph. Zerfließlich (F.). — $Zn(C_2H_5O_2N_2)_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. In Wasser und Alkohol leicht löslich (F.).

2. ***Nitraminoäthan, N-Nitro-äthylamin, Äthylnitramin*** $C_2H_6O_2N_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot NO_2$. *B.* Man löst N-Äthyl-carbamidsäureäthylester in 5 Tln. absol. Salpetersäure, gießt in Wasser, neutralisiert mit Soda, äthert aus, leitet in die äther. Lösung NH_3 ein, wäscht den erhaltenen Niederschlag des Ammoniumsalzes mit Äther und kocht ihn dann mit Alkohol aus (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* **7**, 356). Das Ammoniumsalz entsteht aus N.N'-Dinitro-N.N'-diäthyl-oxamid mit überschüssigem Ammoniakwasser; man zersetzt mit verd. Schwefelsäure (UMBGROVE, F., *R.* **16**, 388). — Farblose Flüssigkeit, sauer reagierend (U., F.). F: +6° (U., F.). Nicht flüchtig (U., F.). D^{15}: 1,1675 (U., F.). — Wird von 40%iger Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temp. allmählich unter Entwicklung von N_2O und Äthylen zersetzt (F., U., *R.* **17**, 289).

$LiC_2H_5O_2N_2$. Enthält wahrscheinlich 1 Mol. Krystallwasser. Zersetzt sich bei 247° bis 252°. Schwer löslich in absol. Alkohol (U., F.). — $NaC_2H_5O_2N_2$. Löslich in absol. Alkohol (U., F.). — $KC_2H_5O_2N_2$. Blättchen (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in kaltem absol. Alkohol (U., F.). — $Cu(C_2H_5O_2N_2)_2 + 2H_2O$ (?). Wenig beständig. Explodiert beim Erhitzen. Schwer löslich in Wasser (U., F.). — $Ba(C_2H_5O_2N_2)_2$. F: 228°. Explodiert bei höherer Temp. (U., F.). — $Zn(C_2H_5O_2N_2)_2 + 2H_2O$. Krystalle. Zersetzt sich bei 230° (U., F.). — $Hg(C_2H_5O_2N_2)_2$. Blätter oder Platten. Explosiv (U., F.). — $Co(C_2H_5O_2N_2)_2 + 2H_2O$. Gelbbraune Krystalle, die bei 50—60° unter Wasserverlust purpurfarben werden. Die wäßr. Lösung zersetzt sich beim Erwärmen (U., F.).

Methyläthylnitramin, N-Nitro-methyläthylamin $C_3H_8O_2N_2 = C_2H_5\cdot N(NO_2)\cdot CH_3$ s. S. 130.

Diäthylnitramin, N-Nitro-diäthylamin $C_4H_{10}O_2N_2 = (C_2H_5)_2N\cdot NO_2$ s. S. 130.

Verbindungen, die aus Äthylnitramin gewonnen worden sind, deren Konstitution aber nicht feststeht.

O-Methyl-N-äthyl-isonitramin $C_3H_8O_2N_2 = C_2H_5\cdot N:N(:O)\cdot O\cdot CH_3$ oder $C_2H_5\cdot N$—$N\cdot O\cdot CH_3$ (N und N durch O verbrückt). *B.* Aus dem Silbersalz des Äthylnitramins und Methyljodid neben wenig Methyläthylnitramin $C_2H_5\cdot N(NO_2)\cdot CH_3$ (UMBGROVE, FRANCHIMONT, *R.* **16**, 398). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{20}: 36—38°; D^{15}: 1,0415 (U., F.). — Wird durch verd. Kalilauge bei 100° zersetzt unter Bildung von Methylalkohol, Stickstoff und anscheinend Acetaldehyd, der verharzt wird (U., F., *R.* **16**, 399, 408). Wird durch 40%ige Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temp. sofort angegriffen und liefert dabei Äthylen neben N_2O (F., U., *R.* **17**, 291).

O.N-Diäthyl-isonitramin $C_4H_{10}O_2N_2 = C_2H_5\cdot N:N(:O)\cdot O\cdot C_2H_5$ oder $C_2H_5\cdot N$—$N\cdot O\cdot C_2H_5$ (N und N durch O verbrückt). *B.* Aus dem Silbersalz des Äthylnitramins mit Äthyljodid (U., F., *R.* **16**, 399). — Kp_{18}: 46—50°. D^{15}: 1,000. — Wird durch Kalilauge bei 100° zersetzt unter Bildung von Äthylalkohol, Stickstoff und anscheinend Acetaldehyd, der verharzt wird.

N-Äthyl-O-propyl-isonitramin $C_5H_{12}O_2N_2 = C_2H_5\cdot N:N(:O)\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ oder $C_2H_5\cdot N$—$N\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ (N und N durch O verbrückt). *B.* Aus der Silberverbindung des Äthylnitramins mit Propyljodid (UMBGROVE, FRANCHIMONT, *R.* **17**, 281). — Flüssig. Kp_{20}: 65°. D^{15}: 0,9783.

β.β-Difluor-α-nitramino-äthan, N-Nitro-[β.β-difluor-äthyl]-amin, [β.β-Difluor-äthyl]-nitramin $C_2H_4O_2N_2F_2 = CHF_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot NO_2$. *B.* Man trägt N-[β.β-Difluor-äthyl]-urethan (S. 133) in Salpetersäure ein, gießt das Reaktionsprodukt in Wasser, neutralisiert annähernd mit Soda, äthert aus, leitet in die äther. Lösung NH_3 ein und zersetzt das ausgeschiedene Ammoniumsalz des Difluoräthylnitramins durch längere Behandlung mit kochendem Alkohol (SWARTS, *Bull. Acad. roy. Belgique* **1904**, 782; *C.* **1904** II, 944). — Krystalle. F: 22,4°. Kp_{12}: 111—112°. Ziemlich löslich in Wasser. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,36\times 10^{-3}$. — $NH_4C_2H_3O_2N_2F_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 91°. Leicht löslich in Wasser. — $NaC_2H_3O_2N_2F_2$. Nadeln (aus Essigester + Äther). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

3. Verbindungen $C_3H_8O_2N_2 = C_3H_7\cdot N_2O_2H$.

1. ***1-Nitramino-propan, α-Nitramino-propan, N-Nitro-propylamin, Propylnitramin*** $C_3H_8O_2N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot NO_2$. *B.* Man leitet trocknes Ammoniak in eine äther. Lösung von N-Nitro-N-propyl-carbamidsäure-methylester (S. 146), übergießt das gebildete Ammoniumsalz des Propylnitramins mit verd. Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, 10 Vol. Wasser) und schüttelt mit Äther aus (THOMAS, *R.* **9**, 73, 75). Gut gepulvertes N.N'-Dinitro-N.N'-dipropyl-oxamid wird in eine starke wäßr. Lösung von NH_3 eingetragen und das entstandene Ammoniumsalz durch Schwefelsäure zerlegt (UMBGROVE, FRANCHIMONT, *R.* **17**, 272). — Farblose Flüssigkeit; reagiert in wäßr. Lösung sauer (TH.). Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei —23° bis —21° (TH.), —21° (U., F.). Kp_{40}: 128—129° (TH.). D^{15}: 1,1046 (U., F.), 1,102 (TH.). Wenig löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Äther (TH.). — Das Silbersalz liefert bei Einw. von Benzoylchlorid Stickoxydul, Benzoesäurepropylester und Silberchlorid (TH.). Bei der Einw. von Äthyljodid auf das Silbersalz in Gegenwart von trocknem Äther entsteht ein Gemisch, welches Äthylpropylnitramin $C_3H_7\cdot N(NO_2)\cdot C_2H_5$, Äthylpropylisonitramin ($C_2H_5\cdot N:N(:O)\cdot O\cdot C_3H_7$ oder $C_2H_5\cdot N$—$N\cdot O\cdot C_3H_7$ (N und N durch O verbrückt)) und wahrscheinlich ein drittes Isomeres enthält, das sich bald in Wasser, Stickstoff und anscheinend Acetaldehyd und Propionaldehyd zersetzt (U., F.). — $KC_3H_7O_2N_2$. Schuppen (TH.). — $AgC_3H_7O_2N_2$. Nadeln (aus Wasser) (TH.).

Äthylpropylnitramin, N-Nitro-äthylpropylamin $C_5H_{12}O_2N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(NO_2)\cdot C_2H_5$ s. S. 146.

N-Äthyl-O-propyl-isonitramin $C_5H_{12}O_2N_2 = C_2H_5\cdot N:N(:O)\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ oder $C_2H_5\cdot N$—$N\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ (N und N durch O verbrückt) s. o.

Verbindungen, die aus Propylnitramin gewonnen worden sind, deren Konstitution aber nicht feststeht.

Propyl-N-propyl-nitramin, Dipropylnitramin $C_6H_{14}O_2N_2 = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot NO_2$ (?). *B.* Aus dem Silbersalz des Propylnitramins und Propyljodid (THOMAS, *R.* **9**, 79). — Flüssig. Kp_{10}: 76—79° (T.). — Wird durch Kochen mit verd. Kalilauge kaum angegriffen (VAN ERP, *R.* **14**, 51).

Benzyl-N-propyl-nitramin $C_{10}H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(NO_2) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (?). *B.* Aus dem Kaliumsalz des Propylnitramins und Benzylchlorid (THOMAS, *R.* **9**, 81). — F: 8—10°. Kp_{40}: 200—205°.

2. ***2-Nitramino-propan, β-Nitramino-propan, N-Nitro-isopropylamin, Isopropylnitramin*** $C_3H_8O_2N_2 = (CH_3)_2CH \cdot NH \cdot NO_2$. *B.* Man leitet trocknes Ammoniak in eine äther. Lösung von N-Nitro-N-isopropyl-carbamidsäuremethylester (S. 156) und zersetzt das erhaltene Ammoniumsalz des Isopropylnitramins mit verd. Schwefelsäure (THOMAS, *R.* **9**, 73, 77). — Erstarrt im Kältegemisch zu feinen Nadeln, die bei —4° schmelzen. Kp_{10}: 90—91°. D^{15}: 1,098. — $KC_3H_7O_2N_2$. Nadeln. — $AgC_3H_7O_2N_2$. Tafeln.

Propylisopropylnitramin, N-Nitro-propylisopropylamin $C_6H_{14}O_2N_2 = (CH_3)_2CH \cdot N(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ s. S. 156.

Isopropyl-N-isopropyl-nitramin, Diisopropylnitramin $C_6H_{14}O_2N_2 = [(CH_3)_2 \cdot CH]_2N \cdot NO_2$ (?). *B.* Aus dem Silbersalz des Isopropylnitramins und Isopropyljodid in Gegenwart von Äther (THOMAS, *R.* **9**, 82). — Flüssig. Kp_{10}: 55—57°.

4. Verbindungen $C_4H_{10}O_2N_2 = C_4H_9 \cdot N_2O_2H$.

1. ***1-Nitramino-butan, α-Nitramino-butan, N-Nitro-butylamin, Butylnitramin*** $C_4H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NO_2$. *B.* Das Ammoniumsalz fällt beim Einleiten von trocknem Ammoniak in eine Lösung von N-Nitro-N-butyl-carbamidsäuremethyl- oder -äthylester in absol. Äther aus; man zerlegt das Salz durch 5%ige Schwefelsäure (VAN ERP, *R.* **14**, 26). — Flüssigkeit, deren Lösung sauer reagiert (VAN E.). Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei —0,5° bis +0,5° (VAN E.). D^{15}: 1,0665 (VAN E.); D_4^{23}: 1,0579 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 388). Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln (VAN E.). n_α^{23}: 1,45680; n_D^{23}: 1,46039; n_γ^{23}: 1,47665 (B.). — $KC_4H_9O_2N_2$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (VAN E.). — $AgC_4H_9O_2N_2$. Mikroskopische Prismen (aus heißem Wasser) (VAN E.). — $Ba(C_4H_9O_2N_2)_2$. Blättchen (aus heißem Wasser) (VAN E.).

Methylbutylnitramin, N-Nitro-methylbutylamin $C_5H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$ s. S. 158—159.

O-Methyl-N-butyl-isonitramin $C_5H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N{:}N({:}O) \cdot O \cdot CH_3$ oder $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N \text{——} N \cdot O \cdot CH_3$ (N und N über O verbunden). *B.* Aus dem Silbersalz des Butylnitramins mit Methyljodid (VAN ERP, *R.* **14**, 30). — Flüssig. Kp_{22}: 75—88°.

2. ***2-Nitramino-butan, β-Nitramino-butan, N-Nitro-sek.-butylamin, sek. Butylnitramin*** $C_4H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot NO_2$. *B.* Das Ammoniumsalz fällt beim Einleiten von NH_3 in eine äther. Lösung von N-Nitro-N-sek.-butyl-carbamidsäuremethylester oder -äthylester aus; es wird mit verd. Schwefelsäure zersetzt (VAN E., *R.* **14**, 31). — Flüssig. Erstarrt in der Kälte und schmilzt bei —34,5° bis —33° (VAN E.). D^{15}: 1,066 (VAN E.); $D_4^{21,9}$: 1,0566 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 388). Schwer löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Äther (VAN E.). $n_\alpha^{21,9}$: 1,45457; $n_D^{21,9}$: 1,45810; $n_\gamma^{21,9}$: 1,47395 (B.). — $KC_4H_9O_2N_2$. Hygroskopisches Öl (VAN E.). — $AgC_4H_9O_2N_2$. Nadeln (aus heißem Wasser) (VAN E.). — $Ba(C_4H_9O_2N_2)_2$. Nadeln (aus Alkohol) (VAN E.).

3. ***1-Nitramino-methylpropan, α-Nitramino-β-methyl-propan, N-Nitro-isobutylamin, Isobutylnitramin*** $C_4H_{10}O_2N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NO_2$. *B.* Das Ammoniumsalz fällt beim Einleiten von NH_3 in eine äther. Lösung von N-Nitro-N-isobutyl-carbamidsäuremethylester oder -äthylester aus; man zersetzt es mit verd. Schwefelsäure (VAN ERP, *R.* **14**, 32). — Krystallinisch. F: 32,2°. D^{15}: 1,142. — $KC_4H_9O_2N_2 + H_2O$. Zerfließliche Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $AgC_4H_9O_2N_2$. Niederschlag.

Verbindungen, die aus Isobutylnitramin gewonnen worden sind, deren Konstitution aber nicht feststeht.

Methyl-N-isobutyl-nitramin $C_5H_{12}O_2N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$ (?). *B.* Aus dem Kaliumsalz des Isobutylnitramins mit Methyljodid und Methylalkohol (VAN ERP, *R.* **14**, 34). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei +22,4° (VAN E.). Kp_{17}: 104—104,2° (VAN E.). $D_4^{22,5}$: 1,0211 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 390). $n_\alpha^{22,5}$: 1,45258; $n_D^{22,5}$: 1,45607; $n_\gamma^{22,5}$: 1,47228 (B.).

O-Methyl-N-isobutyl-isonitramin $C_5H_{12}O_2N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot N:N(:O) \cdot O \cdot CH_3$ oder $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot N \overset{}{—} N \cdot O \cdot CH_3$ (N und N durch O verbrückt). *B.* Aus dem Silbersalz des Isobutylnitramins mit Methyljodid und Äther bei 100° (VAN ERP, *R.* **14**, 35). — Bleibt bei —20° flüssig. Kp_{17}: 63—66°.

5. **N-Nitro-isoamylamin, Isoamylnitramin** $C_5H_{12}O_2N_2 = C_5H_{11} \cdot NH \cdot NO_2$. *B.* Das Silbersalz entsteht aus Isoamylchloramin und $AgNO_2$ in Gegenwart von Alkohol (BERG, *A. ch.* [7] **3**, 357). — $AgC_5H_{11}O_2N_2$. Blättchen (aus heißem Wasser).

6. **1-Nitramino-hexan, α-Nitramino-hexan, N-Nitro-n-hexylamin, n-Hexylnitramin** $C_6H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NO_2$. *B.* Man leitet in eine ätherische Lösung von N-Nitro-N-n-hexyl-urethan NH_3 ein und zerlegt das entstandene Ammoniumsalz mit verd. Schwefelsäure (VAN ERP, *R.* **14**, 41). — Erstarrt in der Kälte und schmilzt bei 5,5—6,5° (VAN E.). Leicht flüchtig mit Wasserdampf (VAN E.). D^{15}: 1,014 (VAN E.). $D_4^{25,2}$: 1,0037 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 390). Sehr wenig löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Äther (VAN E.). $n_\alpha^{25,2}$: 1,45610; $n_D^{25,2}$: 1,45931; $n_\gamma^{25,2}$: 1,47410 (B.). — Bei 5-stdg. Kochen mit 5 Tln. 2%iger Schwefelsäure entstehen Hexen-(1), Hexanol-(1), Hexanol-(2) (?) und ein bei 218—221° siedender Hexyläther $(C_6H_{13})_2O$ (VAN E.). Wird durch Kochen mit 10%iger Kalilauge nicht verändert (VAN E.). — $NH_4C_6H_{13}O_2N_2$. Schuppen. Sehr leicht löslich in Wasser (VAN E.). — $KC_6H_{13}O_2N_2$. Nadeln (VAN E.). — $AgC_6H_{13}O_2N_2$. Niederschlag (VAN E.).

b) Verbindung $C_nH_{2n}O_2N_2$.

Pinakolinnitrimin $C_6H_{12}O_2N_2 = (CH_3)_3C \cdot C(CH_3):N \cdot NO_2$ oder $(CH_3)_3C \cdot C(CH_3):N \cdot O \cdot N:O$ **bezw. in den Salzen** $(CH_3)_3C \cdot C(:CH_2) \cdot N — N \cdot O \cdot Me$ (N und N durch O verbrückt) s. Bd. I, S. 695.

Pinakolinnitrimin-O-methyläther $C_7H_{14}O_2N_2 = (CH_3)_3C \cdot C(:CH_2) \cdot N — N \cdot O \cdot CH_3$ (N und N durch O verbrückt). *B.* Aus dem Silbersalz des Pinakolinnitrimins in Äther mit Methyljodid in der Kälte (SCHOLL, *A.* **338**, 32). — Öl, das beim Erhitzen verpufft. — Wird von Permanganat und Soda sofort oxydiert.

Pinakolinnitrimin-O-äthyläther $C_8H_{16}O_2N_2 = (CH_3)_3C \cdot C(:CH_2) \cdot N — N \cdot O \cdot C_2H_5$ (N und N durch O verbrückt). *B.* Aus dem Silbersalz des Pinakolinnitrimins in Äther mit Äthyljodid (SCHOLL, *A.* **338**, 33). — Gelbliches Öl.

B. Verbindungen, welche zweimal die Gruppe N_2O_2H enthalten.

Verbindungen $C_nH_{2n+2}O_4N_4$.

1. **1.2-Dinitramino-äthan, α.β-Dinitramino-äthan, N.N'-Dinitro-äthylendiamin, Äthylendinitramin** $C_2H_6O_4N_4 = O_2N \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NO_2$. *B.* Beim Kochen von 1 Tl. N.N'-Dinitro-äthylenharnstoff $\begin{matrix} CH_2 \cdot N(NO_2) \\ CH_2 \cdot N(NO_2) \end{matrix} > CO$ (Syst. No. 3557) mit 25 Tln. Wasser (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* **7**, 17, 244). Eine unbeständige Verbindung mit Ammoniak entsteht neben Carbamidsäuremethylester beim Lösen von 10 g N.N'-Dinitro-N.N'-dicarbomethoxy-äthylendiamin (S. 257) in 20 g Ammoniak (bei 0° gesättigt); man zersetzt sie mit Essigsäure (F., K., *R.* **7**, 343). — Nadeln. F: 174—176° (Zers.) (F.,

K., *R.* 7, 17, 344). Sehr wenig löslich in Wasser, Äther, Chloroform, Benzol (F., K., *R.* 7, 244, 345). Wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert (F., K., *R.* 7, 246). Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entstehen N_2O, Aldehyd und Glykol (F., K., *R.* 7, 246). Beim Kochen mit sehr konz. Kalilauge entweicht Stickstoff (F., K., *R.* 7, 246). Die wäßr. Lösung des Kaliumsalzes wird durch wenig $CuSO_4$ grün, durch viel $CuSO_4$ blau gefärbt (charakteristisch) (F., K., *R.* 7, 245). — $K_2C_2H_4O_4N_4$. Nadeln (aus Alkohol) (F., K., *R.* 7, 244). — $Ag_2C_2H_4O_4N_4$. Pulveriger Niederschlag (F., K., *R.* 7, 244).

Verbindungen, die aus Äthylendinitramin gewonnen worden sind, deren Konstitution aber nicht feststeht.

Methyl-äthylendinitramin $C_3H_8O_4N_4 = HO_2N_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N_2O_2\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben Dimethyl-äthylendinitramin (s. u.), bei 6-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Äthylendinitramin mit Kalilauge, Alkohol und etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Methyljodid auf 70°. Man destilliert den größeren Teil des Alkohols ab; beim Erkalten krystallisiert zunächst Dimethyl-äthylendinitramin (Franchimont, Klobbie, *R.* 7, 347). — F: 121—122°. In Wasser leichter, in Äther und Chloroform schwerer löslich als Dimethyl-äthylendinitramin.

Dimethyl-äthylendinitramin $C_4H_{10}O_4N_4 = CH_3\cdot O_2N_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N_2O_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Äthylendinitramin beim Erwärmen mit Kalilauge, Alkohol und etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Methyljodid, neben Methyläthylendinitramin (s. o.) (Franchimont, Klobbie, *R.* 7, 346). — Schuppen (aus Wasser). F: 137°. Wenig löslich in kaltem Wasser.

2. **1.3-Dinitramino-propan, α.γ-Dinitramino-propan, N.N′-Dinitro-trimethylendiamin, Trimethylendinitramin** $C_3H_8O_4N_4 = O_2N\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot NO_2$. *B.* Die Verbindung mit Ammoniak entsteht neben Carbamidsäuremethylester beim Lösen von 1 Tl. N.N′-Dinitro-N.N′-dicarbomethoxy-trimethylendiamin (S. 263) in 2 Tln. wäßr. Ammoniak (bei 0° gesättigt); man zersetzt sie durch Kochen mit absol. Alkohol (Franchimont, Klobbie, *R.* 7, 349). — Prismen (aus Wasser). F: 67°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Äther und Chloroform. Reagiert stark sauer. — Entwickelt beim Kochen mit 2%iger Schwefelsäure 2 Mol.-Gew. N_2O.

3. **1.4-Dinitramino-butan, α.δ-Dinitramino-butan, N.N′-Dinitro-tetramethylendiamin, Tetramethylendinitramin** $C_4H_{10}O_4N_4 = O_2N\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot NO_2$. *B.* Aus N.N′-Dinitro-N.N′-dicarbomethoxy-tetramethylendiamin (S. 265) und 2 Tln. bei 0° gesättigtem wäßr. Ammoniak; man verjagt das überschüssige NH_3 und säuert dann mit Essigsäure an (Dekkers, *R.* 9, 97). — Krystalle (aus Wasser). F: 163°. Ziemlich löslich in heißem Wasser. — Zersetzt sich beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in N_2O, Butadien-(1.3), Tetramethylenglykol und Tetramethylenoxyd (?).

4. **1.5-Dinitramino-pentan, α.ε-Dinitramino-pentan, N.N′-Dinitro-pentamethylendiamin, Pentamethylendinitramin** $C_5H_{12}O_4N_4 = O_2N\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot NO_2$. *B.* Die Verbindung mit Ammoniak entsteht beim Auflösen von 1 Tl. N.N′-Dinitro-N.N′-dicarbomethoxy-pentamethylendiamin (S. 268) in 2 Tln. wäßr. Ammoniak (bei 0° gesättigt); man zersetzt sie durch Kochen mit absol. Alkohol (Franchimont, Klobbie, *R.* 7, 352). — Tafeln (aus Chloroform). F: 59—60°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, reichlich in Äther, schwer in Chloroform. — Entwickelt beim Kochen mit 2%iger Schwefelsäure 2 Mol.-Gew. N_2O.

C. Verbindungen, welche außer der Gruppe N_2O_2H Hydroxyle enthalten.

1. N_2O_2H-Derivat einer Monooxy-Verbindung.

N_2O_2H-Derivat des Äthanols $C_2H_6O = C_2H_5\cdot OH$.

2-Nitramino-äthanol-(1), α-Oxy-β-nitramino-äthan, β-Nitramino-äthylalkohol, [β-Oxy-äthyl]-nitramin $C_2H_6O_3N_2 = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot NO_2$. *B.* Aus 3-Nitro-2-oxo-

oxazoltetrahydrid $\begin{matrix} H_2C-O \\ \vdots \\ H_2C-N\cdot NO_2 \end{matrix}\!\!>CO$ durch Kochen mit Wasser (FRANCHIMONT, LUBLIN, *R.* **21**, 50). — Dicker farbloser Sirup. Mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar. — Wird durch Kochen mit $5^0/_0$iger Schwefelsäure unter N_2O-Entwicklung zersetzt. — $AgC_2H_5O_3N_2$. Farblose oder schwach graue Plättchen. Detoniert beim Erhitzen. — $Hg(C_2H_5O_3N_2)_2$. Weiße Nadeln. Explosiv. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

2. N_2O_2H-Derivat einer Trioxy-Verbindung.

N_2O_2H-Derivat des Methylol-propandiols-(1.3) $C_4H_{10}O_3 = (HO\cdot CH_2)_3CH$.

2-[Nitrosohydroxylamino]-methylol-propandiol-(1.3), α.γ-Dioxy-β-[nitrosohydroxylamino]-β-oxymethyl-propan, [Trioxy-tert.-butyl]-nitrosohydroxylamin, „Nitroso-isobutylglyceryl-β-hydroxylamin" $C_4H_{10}O_5N_2 = (HO\cdot CH_2)_3C\cdot N(NO)\cdot OH$. *B.* Aus N-[Trioxy-tert.-butyl]-hydroxylamin (S. 541), $NaNO_2$ und Salzsäure unter guter Kühlung (PILOTY, RUFF, *B.* **30**, 1660). — Tafeln (aus Alkohol). F: 147° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Methylalkohol und warmem Äthylalkohol, schwer in Aceton, fast unlöslich in Äther. Starke Säure. — Reduziert FEHLINGsche Lösung auch beim Kochen nicht. Zeigt nicht die LIEBERMANNsche Reaktion. — $Pb(C_4H_9O_5N_2)_2$. Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei etwa 195°. Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol.

Methyläther $C_5H_{12}O_5N_2 = (HO\cdot CH_2)_3C\cdot N_2O_2\cdot CH_3$. *B.* Man neutralisiert die wäßr. Lösung des [Trioxy-tert.-butyl]-nitrosohydroxylamins mit K_2CO_3, fügt berechnete Mengen $AgNO_3$ und Methyljodid hinzu und schüttelt (P., R., *B.* **30**, 1661). — Stäbchen (aus Alkohol). F: 158—160°. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, schwer in Äther.

D. Verbindung, welche außer der Gruppe N_2O_2H Oxosauerstoff enthält.

N_2O_2H-Derivat des 2.6-Dimethyl-heptanons-(4) $C_9H_{18}O = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$.

2.6-Bis-[nitrosohydroxylamino]-2.6-dimethyl-heptanon-(4), δ-Oxo-β.ζ-bis-[nitrosohydroxylamino]-β.ζ-dimethyl-heptan, „Triacetondinitrosodihydroxylamin" $C_9H_{18}O_5N_4 = HO\cdot N(NO)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot N(NO)\cdot OH$. *B.* Aus salzsaurem „Triacetondihydroxylamin" (S. 542) und $NaNO_2$ (HARRIES, LEHMANN, *B.* **30**, 2732). — Blättrige Krystalle, die zu einem grünen Öl schmelzen und sich leicht zersetzen. — Reduziert FEHLINGsche Lösung nicht und zeigt auch nicht die LIEBERMANNsche Reaktion.

E. Verbindungen, welche außer der Gruppe N_2O_2H Carboxyle enthalten.

1. N_2O_2H-Derivate der Monocarbonsäuren.

1. N_2O_2H-Derivate der Äthansäure $C_2H_4O_2 = CH_3\cdot CO_2H$.

1. ***[Nitrosohydroxylamino]-äthansäure, [Nitrosohydroxylamino]-methancarbonsäure, [Nitrosohydroxylamino]-essigsäure, Isonitraminoessigsäure*** $C_2H_4O_4N_2 = HO\cdot N(NO)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Verseifen von rohem α-Isonitraminoacetessigsäureäthylester (S. 577) mit Natronlauge; zur Reinigung wird das Bleisalz dargestellt (W. TRAUBE, *B.* **28**, 1791). Aus Hydroxylaminoessigsäure (S. 542) durch Natriumnitrit und Essigsäure (T., *B.* **28**, 2300). — Nur in Lösungen beständig (T., *B.* **28**, 1792). — Bei der

Reduktion mit Ferrosulfat und Natronlauge entsteht Hydrazin (T., *B.* **28**, 1792). Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entstehen Ammoniak und Aminoessigsäure (T., *B.* **28**, 1793). Beim Behandeln mit Natriumamalgam entsteht Diazoessigsäure (T., *B.* **29**, 668). Mit Natriumamalgam + Schwefelsäure entsteht Hydrazinoessigsäure (T., HOFFA, *B.* **29**, 2729). Beim Kochen mit Salzsäure bildet sich Hydroxylaminoessigsäure (T., *B.* **28**, 2300). — $NH_4C_2H_3O_4N_2$. Blättchen. F: 166—168° (Zers.) (T., *B.* **28**, 1792). — $CaC_2H_2O_4N_2 + 2H_2O$. Prismen. Schwer löslich in Wasser und Essigsäure. Verpufft beim Erhitzen (T., *B.* **28**, 2791).

Verbindungen, die aus Isonitraminoessigsäure gewonnen worden sind, deren Konstitution aber nicht feststeht.

Methyläther-isonitraminoessigsäure $C_3H_6O_4N_2 = CH_3\cdot O\cdot N_2O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem zugehörigen Methylester (s. u.) durch Alkalien oder verd. Säuren (W. TRAUBE, SIELAFF, *A.* **300**, 130). — Sirup. Leicht löslich in Alkohol und Wasser. — Durch Reduktion entsteht glatt Hydrazinoessigsäure. — $KC_3H_5O_4N_2$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol.

Methyläther-isonitraminoessigsäure-methylester $C_4H_8O_4N_2 = CH_3\cdot O\cdot N_2O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus isonitraminoessigsaurem Silber durch Methyljodid neben einem gelben, öligen, wohl isomeren Ester (W. TRAUBE, SIELAFF, *A.* **300**, 129). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 35°. Leicht löslich in Wasser und den organischen Lösungsmitteln. — Wird durch Alkalien oder verd. Säuren in die freie Methyläther-isonitraminoessigsäure verwandelt. Gibt mit Ammoniak das Amid (s. u.).

Methyläther-isonitraminoessigsäure-amid $C_3H_7O_3N_3 = CH_3\cdot O\cdot N_2O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Methylester der Methyläther-isonitraminoessigsäure durch konz. alkoh. Ammoniak (W. TRAUBE, SIELAFF, *A.* **300**, 130). — Farblose Krystalle. F: 142°. Ziemlich löslich in Alkohol, Aceton und Wasser, schwer in Benzol und Äther, unlöslich in Ligroin.

Äthyläther-isonitraminoessigsäure $C_4H_8O_4N_2 = C_2H_5\cdot O\cdot N_2O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Den nicht krystallisierenden Äthylester erhält man aus isonitraminoessigsaurem Silber und C_2H_5I; daraus durch Verseifen mit Kalilauge die Säure (W. TRAUBE, SIELAFF, *A.* **300**, 131). — $KC_4H_7O_4N_2$. Löslich in Alkohol und Wasser.

Benzyläther-isonitraminoessigsäure $C_9H_{10}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot N_2O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus isonitraminoessigsaurem Natrium mit Benzylchlorid (W. TRAUBE, SIELAFF, *A.* **300**, 132). — Krystalle. F: 135°.

2. ***Nitraminoäthansäure, Nitramino-methancarbonsäure, Nitraminoessigsäure*** $C_2H_4O_4N_2 = O_2N\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Ammoniumsalz des Äthylesters entsteht beim Einleiten von trocknem Ammoniakgas in die Lösung von N-Nitro-N-carbäthoxy-aminoessigsäure-äthylester $O_2N\cdot N(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (dargestellt durch Eintragen von 1 Tl. Carbäthoxyaminoessigsäureäthylester (S. 361) in 5 Tle. gut gekühlte 100%ige Salpetersäure) in absol. Äther; man zersetzt das Ammoniumsalz mit verd. Schwefelsäure und verseift den Ester durch methylalkoholische Kalilauge unter Kühlung (HANTZSCH, METCALF, *B.* **29**, 1683). — Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 103—104° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser, Chloroform, Benzol und Ligroin, leicht in Alkohol, Äther und Aceton. — Zerfällt beim Erhitzen bis auf 125° in CO_2, N_2O, Methylalkohol usw. Natron und Baryt spalten CO_2 und N_2 ab. Wird durch $FeCl_3$ rot gefärbt. — $CuC_2H_2O_4N_2 + 2H_2O$. Blaue Krystalle. Schwer löslich in Wasser. — $Ag_2C_2H_2O_4N_2$. Krystallinisch. Verpufft beim Erhitzen.

Nitraminoessigsäureäthylester $C_4H_8O_4N_2 = O_2N\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* siehe bei Nitraminoessigsäure. — Krystalle (aus Äther). F: 24—25° (HANTZSCH, METCALF, *B.* **29**, 1683). Leicht löslich in allen organischen Flüssigkeiten, außer in Ligroin. — $NH_4C_4H_7O_4N_2$. Sehr hygroskopisch. F: ca. 60° (Zers.). Löslich in Alkohol. Verliert leicht Ammoniak.

Nitraminoessigsäureamid $C_2H_5O_3N_3 = O_2N\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei längerem Kochen von 1 Tl. Nitro-hydantoin $CO<\begin{matrix}CH_2\cdot N(NO_2)\\ NH\cdot CO\end{matrix}$ (Syst. No. 3587) mit 25 Tln. Wasser (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* **7**, 238). — Nadeln (aus absol. Alkohol). Reagiert sauer. Bräunt sich bei 120—130°. Unlöslich in Äther. — Entwickelt mit kalter konz. Schwefelsäure 1 Mol.-Gew. N_2O, mit absol. HNO_3 2 Mol.-Gew. N_2O. Bei langem Kochen mit Wasser und dann mit Kalkmilch entsteht Glykolsäure.

N-[Nitraminoacetyl]-aminoessigsäure, Nitraminoacetyl-glycin $C_4H_7O_5N_3 = O_2N\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus N-Nitro-glycinanhydrid $\begin{matrix}O_2N\cdot N\cdot CH_2\cdot CO\\ CO\cdot CH_2\cdot NH\end{matrix}$ und

methylalkoholischem Kali (DONK, *R.* **26**, 210). — Farblose Krystalle. Schmilzt bei 153° unter Gasentwicklung.

2. N_2O_2H-Derivate der Propansäure $C_3H_6O_2 = C_2H_5 \cdot CO_2H$.

1. ***2-[Nitrosohydroxylamino]-propansäure, α-[Nitrosohydroxylamino]-äthan-α-carbonsäure, α-[Nitrosohydroxylamino]-propionsäure, α-Isonitramino-propionsäure*** $C_3H_6O_4N_2 = HO \cdot N(NO) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einleiten von NO in die mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat versetzte alkoh. Lösung von Methylacetessigester und Verseifen der ausgeschiedenen Natriumverbindung des α-Isonitramino-methylacetessigesters durch Alkalilauge (W. TRAUBE, *B.* **28**, 1793). — Bei der Reduktion mit Natriumamalgam unter 0° entsteht α-Hydrazino-propionsäure (W. T., LONGINESCU, *B.* **29**, 672). — $PbC_3H_4O_4N_2$. Niederschlag. Unlöslich in Essigsäure.

Verbindungen, die aus α-Isonitramino-propionsäure gewonnen worden sind, deren Konstitution aber nicht feststeht.

Methyläther-α-isonitramino-propionsäure $C_4H_8O_4N_2 = CH_3 \cdot O \cdot N_2O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem durch Methylierung von α-Isonitramino-propionsäure erhaltenen öligen Ester durch Verseifung (W. TRAUBE, SIELAFF, *A.* **300**, 132). — $NaC_4H_7O_4N_2$. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Methyläther-α-isonitramino-propionsäureamid $C_4H_9O_3N_3 = CH_3 \cdot O \cdot N_2O \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem durch Methylierung von α-Isonitramino-propionsäure erhaltenen öligen Ester durch konz. Ammoniak (W. T., S., *A.* **300**, 132). — F: 150°.

2. ***3-Nitramino-propansäure, β-Nitramino-äthan-α-carbonsäure, β-Nitramino-propionsäure*** $C_3H_6O_4N_2 = O_2N \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung ihres Amids (s. u.) mittels wäßr. Natronlauge (FRANCHIMONT, FRIEDMANN, *R.* **26**, 220). — Nadeln (aus Äther). F: 73°. Leicht löslich in Äther. — $Ag_2C_3H_4O_4N_2$. Nadeln (aus siedendem Wasser). — $BaC_3H_4O_4N_2 + H_2O$. Krystalle (aus siedendem Wasser). Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Äther.

β-Nitramino-propionsäure-amid $C_3H_7O_3N_3 = O_2N \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Nitrohydrouracil $\begin{matrix} O_2N \cdot N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ CO \cdot NH \cdot CO \end{matrix}$ durch Kochen mit Wasser (FRANCHIMONT, FRIEDMANN, *R.* **26**, 220). — Farblose Krystalle (aus heißem Alkohol). F: 122°. Sehr leicht löslich in Wasser.

3. N_2O_2H-Derivate der Monocarbonsäuren $C_4H_8O_2$.

1. ***N_2O_2H-Derivat der Butansäure*** $C_4H_8O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

2-[Nitrosohydroxylamino]-butansäure-(1), α-[Nitrosohydroxylamino]-propan-α-carbonsäure, α-[Nitrosohydroxylamino]-buttersäure, α-Isonitramino-buttersäure $C_4H_8O_4N_2 = HO \cdot N(NO) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einleiten von NO in die mit Kaliumäthylat versetzte alkoh. Lösung von Äthylacetessigester und Verseifen des gebildeten α-Isonitramino-äthylacetessigesters (W. TRAUBE, *B.* **28**, 1793). — Nur in Lösung beständig (T.). — Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht α-Hydrazino-buttersäure (W. T., LONGINESCU, *B.* **29**, 674). — $BaC_4H_6O_4N_2$. Krystallkrusten. Schwer löslich in Wasser (T.). — $PbC_4H_6O_4N_2$. Nädelchen. Verpufft beim Erhitzen (T.).

Verbindungen, die aus α-Isonitramino-buttersäure gewonnen worden sind, deren Konstitution aber nicht feststeht.

Methyläther-α-isonitramino-buttersäure $C_5H_{10}O_4N_2 = CH_3 \cdot O \cdot N_2O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem bei der Methylierung der α-Isonitramino-buttersäure gewonnenen Ester durch Verseifung (W. TRAUBE, SIELAFF, *A.* **300**, 133). — $NaC_5H_9O_4N_2$. Oktaederähnliche Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Methyläther-α-isonitramino-buttersäureamid $C_5H_{11}O_3N_3 = CH_3 \cdot O \cdot N_2O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem durch Methylieren von α-Isonitramino-buttersäure gewonnenen Ester mit Ammoniak (W. TRAUBE, SIELAFF, *A.* **300**, 132). — Krystalle (aus Wasser). F: 126°.

2. ***N_2O_2H-Derivat der Methylpropansäure*** $C_4H_8O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CO_2H$.

2-[Nitrosohydroxylamino]-methylpropansäure, β-[Nitrosohydroxylamino]-propan-β-carbonsäure, α-[Nitrosohydroxylamino]-isobuttersäure, α-Isonitramino-isobuttersäure $C_4H_8O_4N_2 = HO \cdot N(NO) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Neben α-Oxy-isobuttersäure

durch Zers. der N.N'-Dinitroso-α.α'-hydrazoisobuttersäure beim Übergießen mit Alkalien, Natriumphosphat oder -borat (GOMBERG, *A.* **300**, 69). Durch Einw. von Natriumnitrit und Essigsäure auf α-Hydroxylamino-isobuttersäure (G., *A.* **300**, 76). — *Darst.* Man zerlegt die N.N'-Dinitroso-α.α'-hydrazoisobuttersäure mit Bleiacetat in verd. essigsaurer Lösung bei 0° und zersetzt das trockne Bleisalz mit H_2S in äther. Lösung (G., *A.* **300**, 69). — Durchsichtige Krystalle (aus Äther + Ligroin). Rhombisch (ZIRNGIEBL, *A.* **300**, 72). F: 94—95°. — In trocknem Zustande längere Zeit beständig; in den meisten Lösungsmitteln sehr veränderlich. Gegen Alkalien viel beständiger als gegen Säuren. Durch Kochen mit Salzsäure entsteht α-Hydroxylamino-isobuttersäure. — $NH_4C_4H_7O_4N_2$. — $K_2C_4H_6O_4N_2$. Krystallinischer Niederschlag. — $Ag_2C_4H_6O_4N_2$. Krystallinisch. — $PbC_4H_6O_4N_2 + H_2O$. Durchsichtige Prismen.

4. N_2O_2H-Derivat der Pentansäure $C_5H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

2-[Nitrosohydroxylamino]-pentansäure-(1), α-[Nitrosohydroxylamino]-butan-α-carbonsäure, α-[Nitrosohydroxylamino]-n-valeriansäure, α-Isonitramino-n-valeriansäure $C_5H_{10}O_4N_2 = HO \cdot N(NO) \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Propylacetessigester durch Behandlung mit NO in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Natriumäthylat und nachfolgende Verseifung (W. TRAUBE, *B.* **28**, 1794). Aus α-Hydroxylamino-n-valeriansäure mit $NaNO_2$ und Essigsäure (T., *B.* **28**, 2301). — Beim Kochen mit Salzsäure entsteht α-Hydroxylamino-n-valeriansäure. — $BaC_5H_8O_4N_2$. Krystallinisch. — $PbC_5H_8O_4N_2$.

2. N_2O_2H-Derivat einer Oxo-carbonsäure.

N_2O_2H-Derivat der Butanon-(3)-säure-(1) $C_4H_6O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Äthylester der **2-[Nitrosohydroxylamino]-butanon-(3)-säure-(1), β-Oxo-α-[nitrosohydroxylamino]-propan-α-carbonsäure-äthylester, α-[Nitrosohydroxylamino]-acetessigsäure-äthylester, α-Isonitramino-acetessigsäure-äthylester** $C_6H_{10}O_5N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH[N(NO) \cdot OH] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man sättigt die mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat versetzte alkoh. Lösung von Acetessigester nahezu mit NO, versetzt dann wiederum mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat und sättigt mit NO; es scheidet sich die Dinatriumverbindung aus (W. TRAUBE, *B.* **27**, 1507; **28**, 1789). — Gibt beim Verseifen mit Natronlauge α-Isonitramino-essigsäure. Die Dinatriumverbindung zerfällt durch CO_2, wie auch durch Mineralsäuren in Stickstoff, Isonitrosoacetessigester, Oxalsäure und Essigsäure. Liefert mit Phenylhydrazin und Essigsäure in der Kälte das Phenylhydrazon des α-Oxy-acetessigesters $CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 2055), beim Erhitzen 3-Methyl-1-phenyl-4-benzolazo-pyrazolon-(5) $\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot N:N \cdot CH \text{——} C \cdot CH_3 \\ \quad\quad CO \cdot N(C_6H_5) \cdot \ddot{N} \end{array}$ (Syst. No. 3588). — $Na_2C_6H_8O_5N_2 + H_2O$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. Verpufft beim Erhitzen.

XV. Triazene.

(Verbindungen vom Typus $R \cdot N:N \cdot NH_2$.)

Methyltriazen $CH_5N_3 = CH_3 \cdot N:N \cdot NH_2$.

Dimethyltriazen, Diazoaminomethan $C_2H_7N_3 = CH_3 \cdot N:N \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Durch Zers. des Reaktionsproduktes aus Methylazid und Methylmagnesiumjodid mit ammoniakalischer Ammoniumchloridlösung; die Isolierung geschieht durch Überführung in die Cuproverbindung und deren Zerlegung mit Diazoaminobenzol (DIMROTH, *B.* **39**, 3906). — Farblose, etwas schwer bewegliche Flüssigkeit von alkaloidähnlichem Geruch. Erstarrt zu Krystallen vom Schmelzpunkt —12°. Siedet bei 92° unter beginnender Zers.; unter vermindertem Druck unzersetzt destillierbar. Sehr leicht flüchtig mit Ätherdämpfen. Mit allen Lösungsmitteln, auch mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar. Explodiert in der Flamme unter scharfem Knall. — Zersetzt sich an der Luft nach kurzer Zeit unter Bildung von Methylamin. Wird von den schwächsten Säuren unter Stickstoffentwicklung zersetzt. Mit Salzsäure entstehen Chlormethan, salzsaures Methylamin und Stickstoff. Auch fein verteiltes Platin bewirkt Zers. der wäßr. Lösung unter Entwicklung von Stickstoff. Gibt mit Phenylisocyanat ein Harnstoffderivat. — Wirkt auf der Zunge ätzend und blasenziehend. Das Einatmen der Dämpfe bewirkt Kopfschmerz und Übelkeit. Die verd. wäßr. Lösung besitzt süßen Geschmack. — $CuC_2H_6N_3$. *B.* Aus Dimethyltriazen und ammoniakalischer Cuprochlorid-Lösung. Gelbe Prismen (aus Äther). F: 185—186°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Äther und heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. Wird durch verd. Schwefelsäure schon in der Kälte unter Gasentwicklung zersetzt. — $AgC_2H_6N_3$. Nadeln (aus Chloroform beim Verdunsten oder aus Chloroform + Ligroin). Zersetzt sich oberhalb 150° unter Schwärzung, ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Chloroform, ziemlich in Benzol, schwer in Äther, unlöslich in Ligroin. Wird am Licht grau.

XVI. Nitrosohydrazine.

(Verbindungen der Typen $R \cdot NH \cdot NH \cdot NO$ und $R \cdot N(NO) \cdot NH_2$.)

N'-Nitroso-N.N-diäthyl-hydrazin-N'-carbonsäureamid $C_5H_{12}O_2N_4 = (C_2H_5)_2N \cdot N(NO) \cdot CO \cdot NH_2$ s. S. 552.

ω.ω'-Dinitroso-ω.ω'-diäthyl-oxalsäuredihydrazid $C_6H_{12}O_4N_6 = C_2H_5 \cdot N(NO) \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot N(NO) \cdot C_2H_5$ s. S. 551.

N-Nitrosoderivat des Methyl-[β-semicarbazino-isobutyl]-ketons $C_7H_{14}O_3N_4 = (CH_3)_2C[N(NO) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2] \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ und zugehöriges Semicarbazon s. S. 555.

XVII. Tetrazene.

(Verbindungen vom Typus $R \cdot NH \cdot N:N \cdot NH_2$.)

1. Methyltetrazen $CH_6N_4 = CH_3 \cdot NH \cdot N:N \cdot NH_2$.

Tetramethyltetrazen, Tetramethyltetrazon $C_4H_{12}N_4 = (CH_3)_2N \cdot N:N \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus N.N-Dimethyl-hydrazin in Äther mit HgO (Renouf, *B.* **13**, 2173). — Gelbes Öl. Kp: 130°. Wenig löslich in Wasser. Starke Base. — Explodiert heftig, wenn es etwas über den Siedepunkt erhitzt wird. Reduziert Silberlösung schon in der Kälte unter Spiegelbildung. Zerfällt beim Kochen mit verd. Säuren glatt in je 1 Mol. Formaldehyd, Methylamin, Dimethylamin und Stickstoff. — Die Salze sind in Wasser und Alkalien leicht löslich. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523.

N.N'-Dimethyl-tetrazon-N.N'-dicarbonsäure-dimethylester $C_6H_{12}O_4N_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot N(CH_3) \cdot N:N \cdot N(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man behandelt N-Nitroso-N-methyl-carbamidsäuremethylester (S. 84) mit Zinkstaub und verd. Essigsäure (Klobbie, *R.* **9**, 150). Krystalle (aus Alkohol). — F: 184°.

N.N'-Dimethyl-tetrazon-N.N'-dicarbonsäure-diäthylester $C_8H_{16}O_4N_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot N(CH_3) \cdot N:N \cdot N(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man behandelt N-Nitroso-N-äthyl-carbamidsäureäthylester mit Zinkstaub und Essigsäure und fällt das Filtrat mit Bromwasser (Klobbie, *R.* **9**, 148). — Krystalle (aus Alkohol). F: 127—128°. Sublimierbar. Löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Essigsäure, wenig in kochendem Wasser und Essigester, unlöslich in Alkohol und Petroläther.

2. Äthyltetrazen $C_2H_8N_4 = C_2H_5 \cdot NH \cdot N:N \cdot NH_2$.

Tetraäthyltetrazen, Tetraäthyltetrazon $C_8H_{20}N_4 = (C_2H_5)_2N \cdot N:N \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Man versetzt eine kalte wäßr. Lösung von N.N-Diäthyl-hydrazin allmählich mit gelbem Quecksilberoxyd (E. Fischer, *A.* **199**, 319). — Lauchartig riechendes Öl. Erstarrt nicht bei —20°. Nicht destillierbar; mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Zersetzt sich bei 135—140° unter Gasentwicklung. Verpufft bei raschem Erhitzen unter Entwicklung von Stickstoff und Diäthylamin. Starke Base. — Reduziert sofort Silberlösung mit Spiegelbildung. Erwärmt man Teträthyltetrazon mit verd. Salzsäure auf 70—80°, so tritt völlige Zerlegung in je 1 Mol. Aldehyd, Äthylamin, Diäthylamin und Stickstoff ein. Bildet mit Jod ein explosives Öl. Die Salze sind in Wasser leicht löslich und sehr unbeständig. — $C_8H_{20}N_4 + HgCl_2$. Krystallinisch. — $2C_8H_{20}N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Prismen. Löslich in Wasser.

N.N'-Diäthyl-tetrazon-N.N'-dicarbonsäure-dimethylester $C_8H_{16}O_4N_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot N(C_2H_5) \cdot N:N \cdot N(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus N-Nitroso-N-äthyl-carbamidsäuremethylester mit Zinkstaub und verd. Essigsäure (Klobbie, *R.* **9**, 151). — F: 88—89°.

3. Butyltetrazen $C_4H_{12}N_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot N:N \cdot NH_2$.

N.N'-Dimethyl-N.N'-dibutyl-tetrazon $C_{10}H_{24}N_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot N:N \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Eintragen von gelbem HgO in eine abgekühlte äther. Lösung von N-Methyl-N-butyl-hydrazin (Franchimont, van Erp, *R.* **14**, 321). — Bleibt bei —20° flüssig. Kp_{18}: 119—120°. D^{15}: 0,8798. Sehr wenig löslich in Wasser. — Wird von Mineralsäuren zersetzt.

XVIII. Dinitrosohydrazin.

(Verbindung vom Typus $R \cdot N(NO) \cdot NH \cdot NO$.)

N.N'-Dinitroso-α.α'-hydrazoisobuttersäure $C_8H_{14}O_6N_4 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot N(NO) \cdot N(NO) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ und das zugehörige Dinitril s. S. 561.

XIX. C-Phosphor-Verbindungen.

1. Phosphine.

(Verbindungen vom Typus $R \cdot PH_2$.)

A. Monophosphine.

1. Monophosphine $C_nH_{2n+3}P$.

1. Methylphosphin $CH_5P = CH_3 \cdot PH_2$. *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Methyljodid, 1 Mol.-Gew. Zinkoxyd und 2 Mol.-Gew. Phosphoniumjodid im geschlossenen Rohr auf 150°, neben Dimethylphosphin; man behandelt das entstandene Salzgemisch im Wasserstoffstrom mit Wasser, wobei Methylphosphin in Freiheit gesetzt wird, während das Dimethylphosphoniumjodid als Zinkjodid-Doppelsalz unzersetzt im Rückstand bleibt (A. W. HOFMANN, *B.* **4**, 605). Bei der Einw. von Methyljodid auf die Lösung von weißem Phosphor in alkoh. Natronlauge (AUGER, *C. r.* **139**, 640). Durch mehrstündiges Erhitzen von 1 At.-Gew. weißem Phosphor mit 2 Mol.-Gew. Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf mindestens 250°, neben PH_3, Phosphinsäuren, Phosphorsäure und vor allem Tetramethylphosphoniumhydroxyd (BERTHAUD, *C. r.* **143**, 1166; *Bl.* [4] **1**, 146). Beim Erhitzen von Chloroform mit Phosphoniumjodid und Zinkoxyd auf 100° (A. W. H., *B.* **6**, 302). — Farbloses Gas von furchtbarem Geruch. Beginnt bei 0° und $1^3/_4$ Atmosphärendruck sich zu verflüssigen; $Kp_{758,5}$: —14° (A. W. H., *B.* **4**, 608). In Wasser so gut wie unlöslich; 1 Vol. Äther löst bei 0° 70 Vol. Methylphosphin (A. W. H., *B.* **4**, 608). Bildet beim Vermischen mit Luft weiße Dämpfe und entzündet sich dann schon bei gelinder Erwärmung (A. W. H., *B.* **4**, 609). Wird von konz. Salzsäure absorbiert, ohne daß sich ein krystallisiertes Salz ausscheidet; mit stärkster Jodwasserstoffsäure fällt das Hydrojodid in Krystallen aus; die Salze werden schon durch Wasser gespalten (A. W. H., *B.* **4**, 609). — Beim Einleiten von Methylphosphin in rauchende Salpetersäure entsteht Methylphosphinsäure $CH_3 \cdot PO(OH)_2$ (A. W. H., *B.* **5**, 105). — $CH_5P + HCl$ (Methylphosphoniumchlorid). Vierseitige Blättchen. Mit Ätherdämpfen flüchtig (A. W. H., *B.* **4**, 609). — $CH_5P + HI$. Blättchen (A. W. H., *B.* **4**, 610).

Dimethylphosphin $C_2H_7P = (CH_3)_2PH$. *B.* Durch Erhitzen von Methyljodid mit PH_4I und ZnO auf 100—150°; die Trennung von dem gleichzeitig gebildeten Methylphosphin gründet sich darauf, daß das Salz des Dimethylphosphins gegen Wasser beständig ist, während dasjenige des Methylphosphins von Wasser hydrolysiert wird (A. W. HOFMANN, *B.* **4**, 605). — Farblose Flüssigkeit; entzündet sich sofort an der Luft (A. W. H., *B.* **4**, 610). Kp: 25° (A. W. H., *B.* **4**, 610). Leichter als Wasser und darin unlöslich (A. W. H., *B.* **4**, 610). — Rauchende Salpetersäure oxydiert Dimethylphosphin, in Salzsäure gelöst, zu $(CH_3)_2PO \cdot OH$ (S. 593) (A. W. H., *B.* **5**, 108).

Trimethylphosphin $C_3H_9P = (CH_3)_3P$. *B.* Aus PCl_3 und Zinkdimethyl entsteht eine Verbindung von Trimethylphosphin mit Zinkchlorid, welche durch Kali zerlegt wird (CAHOURS, A. W. HOFMANN, *A.* **104**, 29). Das Hydrojodid bildet sich beim Erhitzen von Methylalkohol mit PH_4I auf 160—180°, neben Tetramethylphosphoniumjodid (A. W. H., *B.* **4**, 209). Beim 1—2-stdg. Erhitzen von PH_4I mit Dimethyläther auf 120—140°, neben Tetramethylphos-

phoniumjodid (FIREMAN, *B.* **30**, 1089). Beim Erhitzen von Schwefelkohlenstoff mit PH_4I auf 140° (DRECHSEL, *J. pr.* [2] **10**, 180). Trimethylphosphin entsteht neben Dimethylphosphor $(CH_3)_2P\cdot P(CH_3)_2$ (?) (S. 598) beim Überleiten von Methylchlorid über erhitztes Phosphorcalcium (THÉNARD, *J.* **1847/48**, 645). Aus Phosphornatrium mit Methyljodid, neben Dimethylphosphor und Tetramethylphosphoniumjodid (C., A. W. H., *A.* **104**, 4). — Unerträglich riechende Flüssigkeit. Kp: 40—42° (C., A. W. H.). Leichter als Wasser (C., A. W. H.). Unlöslich in Wasser (C., A. W. H.). Oxydiert sich an der Luft zu Trimethylphosphinoxyd (C., A. W. H.). Verbindet sich mit Schwefelkohlenstoff zu der Verbindung $(CH_3)_3P\text{—}CS$ (über S verbrückt) (s. u.) (A. W. H., *A. Spl.* **1**, 59).

$2\,C_3H_9P + PtCl_2 = Cl_2Pt[P(CH_3)_3]_2$. Zur Konstitution vgl. WERNER, *Z. a. Ch.* **3**, 318; s. a. KLASON, WANSELIN, *J. pr.* [2] **67**, 41; BLOMSTRAND, *B.* **4**, 51 Anm. Gelbe Prismen (aus Äther oder Alkohol). Löslich in Äther (CAHOURS, GAL, *C. r.* **71**, 208; *J.* **1870**, 811). — $2\,C_3H_9P + PtCl_2 = Cl[P(CH_3)_3]Pt[P(CH_3)_3]Cl$. Zur Konstitution vgl. WE., *Z. a. Ch.* **3**, 318; s. a. KL., WA., *J. pr.* [2] **67**, 41; BL., *B.* **4**, 51 Anm. Weiß. Unlöslich in Äther (CA., GAL, *C. r.* **71**, 208; *J.* **1870**, 811). — $2\,C_3H_9P + 2\,HCl + PtCl_4$. Orangegelber, undeutlich krystallinischer Niederschlag (CA., A. W. H., *A.* **104**, 30).

Trimethylphosphinoxyd $C_3H_9OP = (CH_3)_3PO$ s. S. 591.

Tetramethylphosphoniumhydroxyd $C_4H_{13}OP = (CH_3)_4P\cdot OH$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von 1 At.-Gew. weißem Phosphor mit 2 Mol.-Gew. Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf mindestens 250°, neben Methylphosphin, PH_3, Phosphinsäuren und Phosphorsäure (BERTHAUD, *C. r.* **143**, 1166; *Bl.* [4] **1**, 146). Das Jodid entsteht aus Trimethylphosphin und Methyljodid (CAHOURS, A. W. HOFMANN, *A.* **104**, 31). Durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. PH_4I mit 3 Mol.-Gew. Methylalkohol auf 160—180°, neben Trimethylphosphoniumjodid (A. W. Ho., *B.* **4**, 209). Aus PH_4I und Dimethyläther bei 120° bis 140°, neben Trimethylphosphoniumjodid (FIREMAN, *B.* **30**, 1089). Als Hauptprodukt bei der Einw. von Wasser auf das Reaktionsprodukt aus Phosphordijodid P_2I_4 und äther. Methylmagnesiumjodidlösung (AUGER, BILLY, *C. r.* **139**, 597). Das Chlorid entsteht bei der Einw. von Wasser auf das Reaktionsprodukt aus Phosphortrichlorid und äther. Methylmagnesiumjodidlösung (AUGER, BILLY, *C. r.* **139**, 597). Die Quecksilberjodidverbindung des Jodids entsteht durch 4-stdg. Erhitzen von P_2Hg_3 mit 2 Tln. Methyljodid auf 140—150° (PARTHEIL, VAN HAAREN, *Ar.* **238**, 41). Durch Behandlung der Lösung von Tetramethylphosphoniumjodid mit Silberoxyd erhält man eine stark alkalisch reagierende Lösung von Tetramethylphosphoniumhydroxyd (CA., A. W. Ho., *A.* **104**, 31). — Elektrische Leitfähigkeit: BREDIG, *Ph. Ch.* **13**, 301. — Tetramethylphosphoniumhydroxyd zersetzt sich bei der Destillation in Methan und Trimethylphosphinoxyd (CA., A. W. Ho., *A.* **104**, 32). Das Chlorid zerfällt bei starkem Erhitzen in Äthylen und Trimethylphosphoniumchlorid (COLLIE, *Soc.* **53**, 638). Beim Erhitzen des Sulfats entstehen Trimethylphosphinoxyd und Trimethylphosphinsulfid (COL.). Das Benzoat zerfällt bei 250—300° wesentlich in Trimethylphosphinoxyd und Acetophenon (COL.).

Salze. $C_4H_{12}P\cdot I$. Krystalle (aus Alkohol) (CA., A. W. Ho.). — $C_4H_{12}P\cdot I + I_2$. Krystallinischer Niederschlag von der Farbe der Chromsäure (AU., BI.). — $C_4H_{12}P\cdot Cl + AuCl_3$ (CA., A. W. Ho.). — $C_4H_{12}P\cdot Cl + HgCl_2$. Weiße Nadeln (aus heißem Wasser). F: 249°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (P., VAN HA.). — $C_4H_{12}P\cdot I + 2\,HgI_2$. Gelbe Prismen. F: 172°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol (P., VAN HA.). — $2\,C_4H_{12}P\cdot Cl + PtCl_4$. Oktaeder (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol und Äther (CA., A. W. Ho.).

Anhydro-dimethylphosphin-P-dithiocarbonsäure-hydroxymethylat $C_4H_9S_2P = (CH_3)_3P\text{—}CS$ (über S verbrückt). Zur Konstitution vgl.: HANTZSCH, HIBBERT, *B.* **40**, 1510. — *B.* Beim Zusammenbringen von Schwefelkohlenstoff mit freiem oder in Alkohol gelöstem Trimethylphosphin (A. W. Ho., *A. Spl.* **1**, 59). — Blaßrote Krystalle. Löslicher, flüchtiger und veränderlicher als die entsprechende Äthylverbindung (S. 586). Geht in äther. Lösung schon nach 24 Stdn. in Trimethylphosphinsulfid $P(CH_3)_3S$ über.

2. Äthylphosphin $C_2H_7P = C_2H_5\cdot PH_2$. *B.* Aus 4 Tln. Äthyljodid, 4 Tln. PH_4I und 1 Tl. ZnO bei 6-stdg. Erhitzen auf 150°, neben Diäthylphosphin (A. W. HOFMANN, *B.* **4**, 430; A. W. H., MAHLA, *B.* **25**, 2437). Aus Äthylenbromid, PH_4I und ZnO durch 6-stdg. Erhitzen auf 160° (A. W. H., *B.* **6**, 302). Durch mehrstündiges Erhitzen von 1 At.-Gew. weißem Phosphor mit 2 Mol.-Gew. Alkohol im geschlossenen Rohr auf mindestens 250°, neben PH_3, Phosphinsäuren, Phosphorsäure und vor allem Tetraäthylphosphoniumhydroxyd (BERTHAUD, *C. r.* **143**, 1166; *Bl.* [4] **1**, 148). — Flüssigkeit von furchtbarem Geruch. Kp: 25°; reagiert nicht auf Pflanzenfarben, bleicht den Kork wie Chlor; wird durch Chlor, Brom oder rauchende Salpetersäure entzündet (A. W. H., *B.* **4**, 433). —

$C_2H_7P + HI$. Vierseitige Tafeln. Wird durch Wasser völlig zersetzt; Alkohol bewirkt teilweise Zersetzung (A. W. H., *B.* **4**, 433).

Dimethyläthylphosphin $C_4H_{11}P = C_2H_5 \cdot P(CH_3)_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht neben Äthylen bei der trocknen Destillation von Dimethyldiäthylphosphoniumchlorid (Collie, *Soc.* **53**, 720). — Flüssig. Kp: 83—85°.

Trimethyläthylphosphoniumhydroxyd $C_5H_{15}OP = C_2H_5 \cdot P(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Trimethylphosphin und Äthyljodid in Äther (Cahours, A. W. Hofmann, *A.* **104**, 33). Aus Dimethyläthylphosphin und Methyljodid (Collie, *Soc.* **53**, 717). — Das Chlorid zersetzt sich weit oberhalb 300°, ohne zu schmelzen, unter Abgabe von Äthylen und Bildung von Trimethylphosphoniumchlorid sowie Dimethyläthylphosphoniumchlorid (Co.).

Salze. $C_5H_{14}P \cdot Cl$. Krystallinisch, zerfließlich (Co.). — $C_5H_{14}P \cdot I$. Krystalle (aus Alkohol) (Ca., A. W. H.). — $2C_5H_{11}P \cdot Cl + PtCl_4$. Oktaeder. In Wasser ziemlich löslich (Ca., A. W. H.).

Diäthylphosphin $C_4H_{11}P = (C_2H_5)_2PH$. *B.* Durch Erhitzen von Äthyljodid, PH_4I und ZnO im geschlossenen Rohr auf 150°, neben Äthylphosphin (A. W. Hofmann, *B.* **4**, 433; A. W. H., Mahla, *B.* **25**, 2437). — Penetrant (aber anders als Äthylphosphin) riechende Flüssigkeit. Kp: 85° (A. W. H.). Leichter als Wasser (A. W. H.). — Zieht begierig Sauerstoff an, sodaß Entzündung eintreten kann (A. W. H.). Reagiert in äther. Lösung mit Schwefel unter Bildung von „Diäthyldithiophosphinsulfid" $(C_2H_5)_2PS \cdot S \cdot S \cdot S \cdot PS(C_2H_5)_2$, das von Schwefelammon in diäthyldithiophosphinsaures Ammon $(C_2H_5)_2PS \cdot S \cdot NH_4$ übergeführt wird (A. W. H., M., *B.* **25**, 2436). — Die Salze krystallisieren schwierig (A. W. H.).

Methyldiäthylphosphin $C_5H_{13}P = (C_2H_5)_2P \cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht neben Äthylen bei der trocknen Destillation von Methyltriäthylphosphoniumchlorid (Collie, *Soc.* **53**, 719). — Flüssig. Kp: 110—112°.

Dimethyldiäthylphosphoniumhydroxyd $C_6H_{17}OP = (C_2H_5)_2P(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Methyldiäthylphosphin mit Methyljodid (Collie, *Soc.* **53**, 719). — Chloroplatinat $2C_6H_{16}P \cdot Cl + PtCl_4$.

Triäthylphosphin $C_6H_{15}P = (C_2H_5)_3P$. *B.* Das Hydrojodid entsteht durch 8-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. PH_4I und 3 Mol.-Gew. Alkohol auf 180°, neben Tetraäthylphosphoniumjodid (A. W. Hofmann, *B.* **4**, 207). Beim 6-stdg. Erhitzen von PH_4I mit Diäthyläther auf 160°, neben Tetraäthylphosphoniumjodid (Fireman, *B.* **30**, 1088). Triäthylphosphin bildet sich aus Phosphornatrium und Äthyljodid (Berlé, *J.* **1855**, 590). Das Zinkjodiddoppelsalz des Hydrojodids entsteht beim Erhitzen von Phosphor mit Äthyljodid und Zink im geschlossenen Rohr auf 160°, neben dem Zinkjodid-Doppelsalz des Tetraäthylphosphoniumjodids (A. W. Ho., *A. Spl.* **1**, 4). Dieselben Doppelsalze entstehen beim Erhitzen von Äthyljodid mit Phosphorzink im geschlossenen Rohr auf 180° (Cahours, *A.* **122**, 331). Das Zinkjodid-Doppelsalz des Hydrojodids bildet sich, wenn man die Verbindung PHZn (das Prod. der Einw. von Phosphorwasserstoff auf Zinkdiäthyl bei höchstens —4°) mit Äthyljodid im geschlossenen Rohr auf ca. 150° erhitzt (Drechsel, Finkelstein, *B.* **4**, 352). Eine Verbindung mit Zinkchlorid entsteht bei der Einw. vonn Phosphortrichlorid auf eine äther. Lösung von Zinkdiäthyl (Cahours, A. W. Ho., *A.* **104**, 1; A. W. Ho., *A. Spl.* **1**, 7). — *Darst.* Zur äther. Lösung von Äthylmagnesiumbromid (aus 48,6 g Mg und 218 g Äthylbromid in 400—500 ccm absol. Äther) läßt man unter starker Kühlung eine Lösung von 60 g PBr_3 in ca. 75 ccm Äther sehr langsam zutropfen; das Reaktionsprodukt wird im Kohlendioxydstrom destilliert. Ausbeute 70% der Theorie (Hibbert, *B.* **39**, 161).

Farblose Flüssigkeit, deren Geruch betäubend aber nicht widerwärtig ist und in der Verdünnung dem Hyazinthengeruch gleicht. Kp_{744}: 127,5°; D^{15}: 0,812 (Ca., A. W. Ho.); $D_4^{18,6}$: 0,80006 (Zecchini, *G.* **23** I, 100). Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Äther (Ca., A. W. Ho.). n_D: 1,45799 (Z.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1249,7 Cal. (Lemoult, *C. r.* **149**, 556). — Die Dämpfe des Triäthylphosphins bilden mit Sauerstoff weiße Nebel infolge eintretender Oxydation (Ca., A. W. Ho., *A.* **104**, 9). Beim Einbringen eines mit Triäthylphosphin getränkten Papierstreifens in Sauerstoff kann Explosion eintreten (Ca., A. W. Ho., *A.* **104**, 11). Bei langsamer Oxydation von Triäthylphosphin an der Luft bildet sich Triäthylphosphinoxyd (A. W. Ho., *A. Spl.* **1**, 10). Bei Anwesenheit von Wasser absorbiert 1 Mol.-Gew. Triäthylphosphin 1 At.-Gew. Sauerstoff, entsprechend der Gleichung $(C_2H_5)_3P + O = (C_2H_5)_3PO$, bei Abwesenheit von Wasser dagegen 1 Mol.-Gew. Sauerstoff; es aktiviert bei seiner langsamen Oxydation gerade so viel Sauerstoff, als es selbst aufnimmt (Jorissen, *Ph. Ch.* **22**, 35; Engler, Wild, *B.* **30**, 1673). Über die Produkte der Autoxydation vgl. Engler, Weissberg, *B.* **31**, 3055. Verbindet sich mit Schwefel zu Triäthylphosphinsulfid $(C_2H_5)_3PS$, mit Selen zu Triäthylphosphinselenid (Ca., A. W. Ho., *A.* **104**, 23, 26). Durch Oxydation von Triäthylphosphin mit Salpetersäure oder Quecksilberoxyd entsteht Triäthylphosphinoxyd (Ca., A. W. Ho., *A.* **104**, 11, 19). Triäthylphosphin

verbindet sich mit Äthyljodid in heftiger Reaktion zu Tetraäthylphosphoniumjodid (CA., A. W. HO., *A.* **104**, 15). Liefert mit Bromcyan und Jodcyan äußerst unbeständige Additionsverbindungen (HANTZSCH, HIBBERT, *B.* **40**, 1513). Liefert mit Allylsenföl die Verbindung $(C_2H_5)_3P$—S—$C:N\cdot C_3H_5$ (A. W. HO., *A. Spl.* **1**, 47; HA., HI., *B.* **40**, 1511). Mit Schwefelkohlenstoff entsteht die Verbindung $(C_2H_5)_3P$—S—CS (S. 586) (A. W. HO., *A. Spl.* **1**, 26; HA., HI., *B.* **40**, 1510).

$2C_6H_{15}P + CuI$. Tafeln (aus Petroläther). F: 37—39° (ARBUSOW, Ж. **38**, 315; *C.* **1906 II**, 751). — $C_6H_{15}P + AuCl = [AuP(C_2H_5)_3]Cl$. *B.* Aus $AuCl_3$ in alkoh. Lösung durch Triäthylphosphin bei gewöhnlicher Temp. (CAHOURS, GAL, *C. r.* **70**, 1383; *J.* **1870**, 811; LEVI-MALVANO, *R. A. L.* [5] **17 I**, 852). Farblose Nadeln oder Prismen. Schmilzt bei 80°, zersetzt sich bei höherer Temp. Unlöslich in kaltem, schwer löslich in warmem Wasser und in CCl_4, löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Essigsäure. Sehr leicht löslich in NH_3 und Pyridin. Unzersetzt löslich in warmer Kalilauge und in konz. Salzsäure. — $C_6H_{15}P + AuCl + 2NH_3 = [AuP(C_2H_5)_3(NH_3)_2]Cl$. *B.* Aus $[AuP(C_2H_5)_3]Cl$ in Tetrachlorkohlenstoff durch Ammoniakgas (LEVI-MALVANO, *R. A. L.* [5] **17 I**, 857). Farblose Prismen (aus Alkohol). Beginnt bei 90° sich zu zersetzen und schwärzt sich oberhalb 150°. *Liefert bei 125° ein weißes Sublimat. Schwer löslich in Wasser.* — $2C_6H_{15}P + 2HI + ZnI_2$. Krystalle (aus Wasser oder Alkohol) (A. W. HO., *A. Spl.* **1**, 4; CA., *A.* **122**, 334). — $2C_6H_{15}P + PdCl_2$. Gelbe Prismen (aus Alkohol oder Äther). Unlöslich in Wasser (CA., GAL, *C. r.* **70**, 1382; *J.* **1870**, 811). — α-Platotriäthylphosphinchlorür $2C_6H_{15}P + PtCl_2 = Cl_2Pt[P(C_2H_5)_3]_2$. Zur Konstitution vgl.: WERNER, *Z. a. Ch.* **3**, 318; KLASON, WANSELIN, *J. pr.* [2] **67**, 41; BLOMSTRAND, *B.* **4**, 51 Anm. *B.* Beim Kochen von Triäthylphosphin mit Platinchloridlösung, neben der isomeren weißen Verbindung (s. u.); man trennt die Isomeren durch Äther, in dem die weiße Verbindung unlöslich ist, während die gelbe löslich ist (CA., GAL, *C. r.* **70**, 899; *J.* **1870**, 809). Aus Triäthylphosphin und Platinchlorür unter gewissen Bedingungen (CA., GAL, *C. r.* **70**, 902; *J.* **1870**, 809). Gelbe Prismen (aus Alkohol oder Äther). Monoklin (DES CLOIZEAUX, *C. r.* **70**, 899; *J.* **1870**, 809; SELLA; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 43). F: 150°; D^{10}: 1,50; unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol, reichlich in Äther (CA., GAL.). Geht beim Erhitzen mit Alkohol auf 100° in das Isomere über, desgl. bei Zusatz von Triäthylphosphin zu einer äther. Lösung; gibt beim Kochen mit Wasser und Triäthylphosphin die Verbindung $4C_6H_{15}P + PtCl_2$, die leicht unter Abspaltung von Triäthylphosphin in das weiße Isomere übergeht; addiert 1 Mol.-Gew. Brom und Jod (CA., GAL.). — β-Platotriäthylphosphinchlorür $2C_6H_{15}P + PtCl_2 = Cl[P(C_2H_5)_3]Pt[P(C_2H_5)_3]Cl$. Zur Konstitution vgl. WE., *Z. a. Ch.* **3**, 318; s. a. KL., WA., *J. pr.* [2] **67**, 41; BL., *B.* **4**, 51 Anm. *B.* Beim Kochen von Triäthylphosphin mit Platinchloridlösung, neben dem gelben Isomeren (s. o.), das durch seine Löslichkeit in Äther abgetrennt wird (CA., GAL, *C. r.* **70**, 899; *J.* **1870**, 810). Aus dem gelben Isomeren durch Umlagerung (s. o.). Prismen (aus kochendem Alkohol). Unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in kochendem Alkohol. Addiert 1 Mol.-Gew. Brom und Jod. — Platoammintriäthylphosphinchlorür $2C_6H_{15}P + PtCl_2 + 2NH_3 = (NH_3)_2Pt[P(C_2H_5)_3\cdot Cl]_2$. *B.* Aus β-Platotriäthylphosphinchlorür und NH_3 in trocknem Chloroform (KLASON, WANSELIN, *J. pr.* [2] **67**, 42). Sehr zersetzliche Krystalle. In Wasser leicht löslich. Spaltet leicht NH_3 wieder ab. Gibt keinen Niederschlag mit K_2PtCl_4. Mit Phenylmercaptan in Äther entsteht Platotriäthylphosphinphenylmercaptid. — Platotriäthylphosphinamminchlorür $2C_6H_{15}P + PtCl_2 + 2NH_3 = [(C_2H_5)_3P]_2Pt(NH_3Cl)_2$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Triäthylphosphin und 1 Mol.-Gew. Platoamminchlorür in Chloroform (KLA., WA.). Weißer Niederschlag. Isomerisiert sich in Gegenwart von Wasser und spaltet dann NH_3 ab. Gibt mit K_2PtCl_4 ein Doppelsalz $[(C_2H_5)_3P]_2Pt(NH_3Cl)_2 + PtCl_2$. Mit Phenylmercaptan bildet sich unter Umlagerung und Abspaltung von NH_3 Platotriäthylphosphinphenylmercaptid. — $2C_6H_{15}P + 2PtCl_2 + 2NH_3 = [(C_2H_5)_3P]_2Pt(NH_3Cl)_2 + PtCl_2$. *B.* Aus Platotriäthylphosphinamminchlorür und K_2PtCl_4 (KLA., WA.). Hellrote Krystallschuppen. — $4C_6H_{15}P + PtCl_2$. *B.* Aus α-Platotriäthylphosphinchlorür beim Kochen mit Wasser und Triäthylphosphin (CA., GAL). Nadeln. Geht leicht in β-Platotriäthylphosphinchlorür über. — $4C_6H_{15}P + PtCl_2 + AuCl_3$. *B.* Aus dem Salz $4C_6H_{15}P + PtCl_2$ mit Goldchlorid (CA., GAL). Gelbe Krystalle (aus Alkohol). — $2C_6H_{15}P + 2HCl + PtCl_4$. Krystallinisch. In kaltem Wasser schwer löslich, in Alkohol und Äther unlöslich (CA., A. W. HO., *A.* **104**, 13). — $4C_6H_{15}P + PtCl_2 + PtCl_4$. *B.* Aus dem Salz $4C_6H_{15}P + PtCl_2$ (s. o.) mit $PtCl_4$ (CA., GAL). Brauner Niederschlag. In kaltem Alkohol schwer löslich.

Triäthylphosphinoxyd $C_6H_{15}OP = (C_2H_5)_3PO$ s. S. 592.

Methyltriäthylphosphoniumhydroxyd $C_7H_{19}OP = (C_2H_5)_3P(CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Triäthylphosphin und Methyljodid in Äther (CAHOURS, A. W. HOFMANN, *A.* **104**, 26). Aus Triäthylphosphin und Methylenjodid beim Erhitzen in viel Äther auf 100°,

neben anderen Produkten (A. W. H., *J.* **1860**, 342). — Das Chlorid zerfällt bei ca. 300° in Äthylen und Methyldiäthylphosphoniumchlorid (COLLIE, *Soc.* **53**, 719).

Salze. $C_7H_{18}P \cdot I$. Krystalle (CA., A. W. H.). — $2C_7H_{18}P \cdot Cl + PtCl_4$. Oktaeder (SELLA; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 479). Unlöslich in Alkohol und Äther (CA., A. W. H.).

Tetraäthylphosphoniumhydroxyd $C_8H_{21}OP = (C_2H_5)_4P \cdot OH$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von 1 At.-Gew. weißem Phosphor mit 2 Mol.-Gew. Alkohol im geschlossenen Rohr auf mindestens 250°, neben PH_3, Phosphinen, Phosphinsäuren und Phosphorsäure (BERTHAUD, *C. r.* **143**, 1166; *Bl.* [4] **1**, 148). Das Jodid entsteht aus Triäthylphosphin und Äthyljodid in Äther (CAHOURS, A. W. HOFMANN, *A.* **104**, 15; LETTS, COLIE, *Philos. Magazine* [5] **22**, 184). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. PH_4I mit 3 Mol.-Gew. Alkohol auf 180°, neben Triäthylphosphoniumjodid (A. W. Ho., *B.* **4**, 208). Bei 6-stdg. Erhitzen von PH_4I mit Diäthyläther auf 160°, neben Triäthylphosphoniumjodid (FIREMAN, *B.* **30**, 1088). Das Perjodid bildet sich neben einem Perjodid des Triäthylphosphins bei 22-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Phosphor mit 30 Tln. Äthyljodid auf 180—185°; man übergießt das Produkt mit Wasser, leitet H_2S ein, um die Perjodide zu zerstören, wobei Triäthylphosphinoxyd neben Tetraäthylphosphoniumjodid entsteht, und fällt dann durch festes Kali das Jodid aus (MASSON, KIRKLAND, *Soc.* **55**, 138, 140; vgl.: CARIUS, *A.* **137**, 118; CRAFTS, SILVA, *J.* **1871**, 764). Das Doppelsalz des Jodids mit Zinkjodid entsteht neben dem Zinkjodiddoppelsalz des Triäthylphosphins beim Erhitzen von Phosphor mit Äthyljodid und Zink auf 160° (A. W. Ho., *A. Spl.* **1**, 4); desgl. beim Erhitzen von Äthyljodid mit Phosphorzink auf 180° (CAH., *A.* **122**, 331). Das Doppelsalz des Jodids mit HgI_2 ($C_8H_{20}P \cdot I + 2HgI_2$) entsteht bei 4—5-stdg. Erhitzen von P_2Hg_3 mit ca. 2 Tln. Äthyljodid auf ca. 160° (PARTHEIL, VAN HAAREN, *Ar.* **238**, 35). Das Zinkchloriddoppelsalz des Chlorids erhält man durch Auftropfen von $POCl_3$ auf erhitztes Zinkdiäthyl und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser (PEBAL, *A.* **120**, 198). Freies Tetraäthylphosphoniumhydroxyd läßt sich erhalten, wenn man die Lösung des Jodids mit Silberoxyd schüttelt und die filtrierte Flüssigkeit über Schwefelsäure eindunstet (CA., A. W. Ho., *A.* **104**, 16).

Zerfließliche Krystallmasse; zieht aus der Luft Kohlendioxyd an. Die wäßr. Lösung ist stark alkalisch und besitzt bitteren Geschmack (CA., A. W. Ho.). — Tetraäthylphosphoniumhydroxyd zersetzt sich bei der Destillation glatt in Triäthylphosphinoxyd und Äthan (CAH., A. W. Ho.; LE., Co., *J.* **1886**, 1609). Das Chlorid zerfällt oberhalb 300° fast quantitativ in Triäthylphosphoniumchlorid und Äthylen (LE., Co.). Bei der trocknen Destillation des Sulfates entstehen Triäthylphosphinoxyd und Triäthylphosphinsulfid (LE., Co.). Beim Erhitzen des Carbonats auf 240—250° entstehen Triäthylphosphin, Triäthylphosphinoxyd, Diäthylketon, CO_2 und ein gasförmiger Kohlenwasserstoff (LE., Co.). Das Cyanid, in Lösung aus dem Jodid mit Silbercyanid erhalten, liefert beim Erhitzen mit Wasser Triäthylphosphinoxyd, Blausäure und Äthan (LE., Co.). Das Acetat gibt beim Erhitzen Triäthylphosphin, Triäthylphosphinoxyd, Methyläthylketon, Methan, Äthylen und CO_2 (LE., Co.). Das Oxalat gibt bei 200—230° Triäthylphosphinoxyd, Triäthylphosphin, Diäthylketon, Äthylen, CO_2, CO (LE., Co.). Bei der trocknen Destillation des Benzoates entstehen Triäthylphosphinoxyd, Triäthylphosphin, Äthylphenylketon, Benzoesäureäthylester, Benzol, Äthylen und CO_2 (LE., Co.). — Physiologische Wirkung: LINDEMANN, *A. Pth.* **41**, 191.

Salze. $C_8H_{20}P \cdot Cl$. Sehr zerfließliche Krystalle (LE., Co., *Philos. Magazine* [5] **22**, 201). — $C_8H_{20}P \cdot Cl + 2\,Cl$. *B.* Aus dem Chlorid mit Chlor bei 110° (MASSON, KIRKLAND, *Soc.* **55**, 132). Gelbe zerfließliche Krystalle. Unlöslich in Äther. Gibt mit Wasser oder Alkohol wieder das Chlorid. — $C_8H_{20}P \cdot Br$. *B.* Aus dem Jodid mit AgBr in Wasser (M., K., *Soc.* **55**, 130). — $C_8H_{20}P \cdot Br + 2\,Br$. *B.* Aus dem Heptabromid (s. u.) durch Lösen in Alkohol (M., K.). Rote Krystalle. — $C_8H_{20}P \cdot Br + 6\,Br$. *B.* Aus dem Bromid mit Bromdampf bei 110° (M., K.). Scharlachrote Krystalle. — $C_8H_{20}P \cdot I$. Krystalle (aus Alkohol + Äther) (CAH., A. W. Ho., *A.* **104**, 15). Trigonal-skalenoedrisch (SELLA; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 197). Äußerst löslich in Wasser, weniger in Alkohol, unlöslich in Äther (CAH., A. W. Ho.). Brechungsvermögen: ZECCHINI, *G.* **23** I, 101. Wird durch wäßr. Kalilauge nicht verändert (CAH., A. W. Ho.). — $C_8H_{20}P \cdot I + 2\,Cl$. *B.* Aus der Verbindung $C_8H_{20}P \cdot I + 4\,Cl$ durch Alkohol (M., K.). Gelbe Krystalle. — $C_8H_{20}P \cdot I + 4\,Cl$. *B.* Beim Überleiten von Chlor über trocknes Jodid bei 70° (M., K.). Dunkelgelb, krystallinisch. — $C_8H_{20}P \cdot I + 2\,Br$. *B.* Durch Behandlung des Jodids mit überschüssigem Brom und Umkrystallisieren des Reaktionsproduktes aus Alkohol (M., K.). Orangerote Krystalle. — $C_8H_{20}P \cdot I + 2\,I$. *B.* Aus dem Jodid mit 2 At.-Gew. Jod in Alkohol (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **3**, 334). Braune Blätter. F: 66—67°. Leicht löslich in Alkohol, kaum löslich in Äther, unlöslich in CS_2. — $(C_8H_{20}P)_2SO_4 + 4\,Cl$. *B.* Beim Überleiten von Chlor bei 130° über das Sulfat (M., K.). Gelb. Löst sich in Wasser unter Abgabe des Chlors. — $(C_8H_{20}P)_2SO_4 + 12\,Br$. *B.* Durch Überleiten von Brom über das Sulfat bei 110° (M., K.). Rote Masse. Löst sich in Alkohol unter Bildung von $C_8H_{20}P \cdot Br + 2\,Br$. — Acetat $C_8H_{20}P \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Sehr zerfließliche Krystalle (LE., Co.). — Oxalat $(C_8H_{20}P)_2C_2O_4$. Feine Krystalle (LE., Co.).

$C_8H_{20}P \cdot I + 2Br + 2NH_3$. *B.* Aus der Verbindung $C_8H_{20}P \cdot I + 2Br$ mit trocknem NH_3 (M., K.). Schwarzes Pulver. Verliert an der Luft alles NH_3. — $C_8H_{20}P \cdot Cl + AuCl_3$. Goldglänzende Nadeln (aus Wasser) (CA., A. W. Ho., *A.* **104**, 18). F: 179° (PA., VAN HA.). — $2C_8H_{20}P \cdot Cl + ZnCl_2$. In Wasser leicht löslich (PEBAL, *A.* **120**, 198). — $2C_8H_{20}P \cdot I + ZnI_2$. Krystalle (aus Wasser) (A. W. Ho., *A. Spl.* **1**, 4). — $C_8H_{20}P \cdot Cl + 2HgCl_2$. Weiße Nädelchen. F: 130°. Leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol, fast unlöslich in Äther (PA., VAN HA.). — $2C_8H_{20}P \cdot I + HgI_2$. Fast farblose Blättchen (aus heißem Alkohol). F: 202° (PA., VAN HA.). — $C_8H_{20}P \cdot I + 2HgI_2$. Gelbe Nadeln (aus Aceton + Alkohol). F: 117° (PA., VAN HA.). — $C_8H_{20}P \cdot I + TlI_3$. Scharlachrote Nadeln. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol (J., *J. pr.* [2] **6**, 87). — $3C_8H_{20}P \cdot Cl + 2BiCl_3$. Krystalle (J., *J. pr.* [2] **3**, 345). — $3C_8H_{20}P \cdot Br + 2BiBr_3$. Hellgelb (J., *J. pr.* [2] **3**, 342). — $3C_8H_{20}P \cdot I + 2BiCl_3$. Goldgelbe Krystalle (J., *J. pr.* [2] **3**, 345). — $3C_8H_{20}P \cdot I + 2BiI_3$. Ziegelrote Krystalle (J., *J. pr.* [2] **3**, 340). — $2C_8H_{20}P \cdot Cl + PtCl_4$. Oktaeder (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol und Äther (CAH., A. W. Ho., *A.* **104**, 17).

Oxymethyl-triäthylphosphoniumhydroxyd $C_7H_{19}O_2P = (C_2H_5)_3P(CH_2 \cdot OH) \cdot OH$. *B.* Das Jodid $(C_2H_5)_3P(CH_2 \cdot OH) \cdot I$ findet sich unter den Produkten der Einw. von Methylenjodid auf Triäthylphosphin in Äther (bei 100°); es gibt mit Silberoxyd in Wasser eine Lösung der Phosphoniumbase (A. W. HOFMANN, *J.* **1860**, 342). Starke Base. — Salze. $C_7H_{18}OP \cdot I$. Eisblumenartige Krystalle. In Wasser und absol. Alkohol sehr leicht löslich. — Chloroplatinat. Oktaedrische Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Chlormethyl-triäthylphosphoniumchlorid $C_7H_{17}Cl_2P = (C_2H_5)_3P(CH_2Cl)Cl$. *B.* Durch Erhitzen gleichmolekularer Mengen von Triäthylphosphin und Methylenchlorid im geschlossenen Rohr auf 100° (A. W. Ho., *J.* **1861**, 487). Durch teilweise Zers. des Chlormethenyl-tris-triäthylphosphoniumchlorids (s. u.) in wäßr. Lösung (HANTZSCH, HIBBERT, *B.* **40**, 1516). — Krystalle. — $2C_7H_{17}ClP \cdot Cl + PtCl_4$. Nadeln. In Wasser schwer löslich (A. W. Ho.).

Jodmethyl-triäthylphosphoniumhydroxyd $C_7H_{18}OIP = (C_2H_5)_3P(CH_2I) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Triäthylphosphin und Methylenjodid beim Erhitzen mit Äther unter Druck auf 100°; es gibt mit Silberoxyd in Wasser eine Lösung der Phosphoniumbase (A. W. HOFMANN, *J.* **1860**, 341). — Starke Base. — Salze. $C_7H_{17}IP \cdot I$. Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. — Chloroplatinat $2C_7H_{17}IP \cdot Cl + PtCl_4$. Nadeln (aus siedendem Wasser). Schwer löslich.

Methylen-bis-triäthylphosphoniumchlorid, Methylenhexaäthyldiphosphoniumdichlorid $C_{13}H_{32}Cl_2P_2 = Cl(C_2H_5)_3P \cdot CH_2 \cdot P(C_2H_5)_3Cl$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Triäthylphosphin und 1 Mol.-Gew. CH_2Cl_2 (A. W. Ho., *J.* **1861**, 487). — Krystallmasse. — Zerfällt mit H_2O augenblicklich in Methyltriäthylphosphoniumchlorid, Triäthylphosphinoxyd und HCl.

Methenyl-tris-triäthylphosphoniumhydroxyd $C_{19}H_{49}O_3P_3 = [(C_2H_5)_3P(OH)]_3CH$. *B.* Das Trijodid $[I(C_2H_5)_3P]_3CH$ bildet sich bei Einw. von Jodoform auf Triäthylphosphin (A. W. HOFMANN, *J.* **1859**, 377). — Das Trijodid zersetzt sich mit Silberoxyd unter Bildung von Triäthylphosphinoxyd und Methyltriäthylphosphoniumhydroxyd. — $[I(C_2H_5)_3P]_3CH$. Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. — $2[I(C_2H_5)_3P]_3CH + 3ZnI_2$. Krystalle. In Wasser schwer löslich. — $2[Cl(C_2H_5)_3P]_3CH + 3PtCl_4$. Gelbe Krystalle (aus heißer Salzsäure). Monoklin prismatisch (SELLA; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 44). Sehr schwer löslich in Wasser.

P-Cyan-äthylphosphin, Äthylcyanphosphid $C_3H_6NP = C_2H_5 \cdot PH \cdot CN$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen einer äther. Lösung von Phosphorwasserstoff mit Chlorcyan auf 100° (DARMSTÄDTER, HENNINGER, *B.* **3**, 179). — Tafeln (aus Äther). F: 49—50°. Unzersetzt flüchtig. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther.

Chlormethenyl-tris-triäthylphosphoniumchlorid $C_{19}H_{45}Cl_4P_3 = [Cl(C_2H_5)_3P]_3CCl$. *B.* Aus Triäthylphosphin und Tetrachlormethan in Äther (HANTZSCH, HIBBERT, *B.* **40**, 1516; vgl. A. W. HOFMANN, *J.* **1861**, 488). — Sehr hygroskopisch. — In wäßr. Lösung tritt teilweise Zers. ein unter Bildung von Chlormethyl-triäthylphosphoniumchlorid (HA., HI.). — $2[Cl(C_2H_5)_3P]_3CCl + 3PtCl_4$ (HA., HI.).

Brommethenyl-tris-triäthylphosphoniumbromid $C_{19}H_{45}Br_4P_3 = [Br(C_2H_5)_3P]_3CBr$. *B.* Aus Tetrabrommethan und Triäthylphosphin in Äther (HANTZSCH, HIBBERT, *B.* **40**, 1516).

Verbindung $C_{10}H_{20}NPS = (C_2H_5)_3P$—$C:N \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$ (P und C über S verbunden). Zur Konstitution vgl. HANTZSCH, HIBBERT, *B.* **40**, 1511. — *B.* Aus Allylsenföl und Triäthylphosphin, in Gegen-

wart von Äther (A. W. HOFMANN, *A. Spl.* **1**, 47). — Krystalle (aus Äther). Monoklin-prismatisch (SELLA, *A. Spl.* **1**, 48; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 561). F: 68° (A. W. Ho., *A. Spl.* **1**, 48). — Zerfällt beim Erhitzen in Triäthylphosphinsulfid und Allylisocyanid (A. W. Ho., *B.* **3**, 766). — $2C_{10}H_{20}NPS + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelber schuppiger Niederschlag; schmilzt in siedendem Wasser zu einem gelben Öle (A. W. Ho., *A. Spl.* **1**, 51).

Diäthylphosphin-P-dithiocarbonsäure-hydroxyäthylat und sein Anhydrid $C_7H_{17}OS_2P = HO\cdot P(C_2H_5)_3\cdot CS\cdot SH$ bezw. $C_7H_{15}S_2P = (C_2H_5)_3P \underset{S}{\diagdown\!\!\diagup} CS$. Zur Konstitution vgl. HANTZSCH, HIBBERT, *B.* **40**, 1517. — *B.* Das Anhydrid entsteht aus Triäthylphosphin und Schwefelkohlenstoff in Äther oder Alkohol (A. W. HOFMANN, *A. Spl.* **1**, 26). — Das Anhydrid $C_7H_{15}S_2P$ bildet rote, monoklin-prismatische (SELLA, *A. Spl.* **1**, 28; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 43) Krystalle. F: 95° (A. W. Ho., *A. Spl.* **1**, 32). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, mäßig in CS_2, ziemlich leicht in warmem Alkohol (A. W. Ho., *A. Spl.* **1**, 27). Kryoskopisches Verhalten in Nitrobenzol: HA., HI. — Zersetzt sich bei mehrtägigem Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 100° unter Bildung von Triäthylphosphinsulfid, Triäthylphosphinoxyd, Methyltriäthylphosphoniumhydroxyd, H_2S und CO_2 (A. W. Ho., *A. Spl.* **1**, 32). Gibt beim Kochen mit Silberoxyd oder Silbernitrat in alkoh. Lösung Triäthylphosphinsulfid (A. W. Ho., *A. Spl.* **1**, 31). Gibt beim Erhitzen mit gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser im geschlossenen Rohr auf 100° Triäthylphosphinsulfid und die Verbindung $C_8H_{17}S_3P$ (s. u.) (A. W. Ho., *J.* **1861**, 490). Vereinigt sich mit HCl zu der Verbindung $Cl\cdot P(C_2H_5)_3\cdot CS\cdot SH$ (HA., HI.). Löst sich in konz. Salzsäure zu ebendieser Verbindung und wird durch Alkalien unverändert wieder aus der Lösung ausgefällt (A. W. Ho., *A. Spl.* **1**, 30). Wird von Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure schon bei gelindem Erwärmen völlig unter Bildung von Kohlenoxysulfid zersetzt. Gibt mit Methyljodid ein Additionsprodukt $C_8H_{18}IS_2P$ (s. u.) (HA., HI.).

$Cl\cdot P(C_2H_5)_3\cdot CS\cdot SH$. *B.* Aus dem Anhydrid $(C_2H_5)_3P{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CS}{S}$ mit trocknem Chlorwasserstoff (HA., HI., *B.* **40**, 1517). Farblose Masse. In wäßr. Lösung zersetzlich unter Bildung von Schwefel und Schwefelwasserstoff. Gibt mit Alkalien wieder das Anhydrid. — $2Cl\cdot P(C_2H_5)_3\cdot CS\cdot SH + PtCl_4$. Hellgelb, amorph. Unlöslich in Alkohol und Äther. Zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temp. (A. W. Ho., *A. Spl.* **1**, 30).

Verbindung $C_8H_{18}IS_2P = (C_2H_5)_3P{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CS}{S} + CH_3I$. *B.* Aus der Verbindung $(C_2H_5)_3P{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CS}{S}$ mit Methyljodid (HANTZSCH, HIBBERT, *B.* **40**, 1517). — Dunkelrot. F: 96—97°.

Verbindung $C_8H_{17}S_3P$. *B.* Durch Erhitzen der Verbindung $(C_2H_5)_3P{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CS}{S}$ mit gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser im geschlossenen Rohr auf 100°, neben Triäthylphosphinsulfid (A. W. HOFMANN, *J.* **1861**, 489). — Gelbe Krystalle. Fast unlöslich in Äther, löslich in heißem, absol. Alkohol. — Zerfällt beim Lösen in heißem Wasser in CS_2 und die Verbindung $C_7H_{19}OSP$ (s. u.).

Verbindung $C_7H_{19}OSP = C_7H_{18}SP(OH)$. *B.* Aus der Verbindung $C_8H_{17}S_3P$ (s. o.) durch Lösen in heißem Wasser (A. W. HOFMANN, *J.* **1861**, 490). — Behandelt man das Jodid mit Silberoxyd, so entsteht ein aus Silber, AgI und Ag_2S bestehender Niederschlag, während Methyltriäthylphosphoniumhydroxyd und andere Körper in Lösung bleiben. — Jodid $C_7H_{18}SP\cdot I$. Nadeln (aus heißem Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser.

P.P-Dichlor-äthylphosphin, Äthyldichlorphosphin $C_2H_5Cl_2P = C_2H_5\cdot PCl_2$. *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen von Quecksilberdiäthyl mit PCl_3 auf 250° (GUICHARD, *B.* **32**, 1574; vgl. MICHAELIS, *B.* **13**, 2174). — Unangenehm riechende Flüssigkeit (G.). Raucht an der Luft (M.). Kp: 114—117°; D^{19}: 1,2952 (G.). — Vereinigt sich mit Chlor zu dem Tetrachlorid der Orthoäthylphosphinsäure $C_2H_5\cdot PCl_4$ (S. 595) (G.). Addiert Schwefel zum Äthylthiophosphinsäuredichlorid $C_2H_5\cdot PSCl_2$ (G.). Wird von Wasser unter Bildung von äthylphosphiniger Säure $C_2H_5\cdot PO_2H_2$ zerlegt (G.).

Triäthyl-[β-chlor-äthyl]-phosphoniumchlorid $C_8H_{19}Cl_2P = CH_2Cl\cdot CH_2\cdot P(C_2H_5)_3Cl$. *B.* Durch Vereinigung von Triäthylphosphin mit überschüssigem Äthylenchlorid in der Kälte (A. W. HOFMANN, *A. Spl.* **1**, 276). — Gibt, in Wasser mit Silberoxyd behandelt, Triäthyl-[β-oxyäthyl]-phosphoniumhydroxyd (S. 590). — $2(C_2H_5)_3P(CH_2\cdot CH_2Cl)\cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln.

Trimethyl-[β-brom-äthyl]-phosphoniumhydroxyd $C_5H_{14}OBrP$ = $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot P(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht aus Trimethylphosphin mit überschüssigem Äthylenbromid in absol. Alkohol bei 50—60° (A. W. HOFMANN, *A. Spl.* **1**, 282). — Salze. $C_5H_{13}BrP \cdot Br$. Krystalle (aus absol. Alkohol). Rhombisch-bipyramidal (SELLA, *A. Spl.* **1**, 283; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 194). — $2C_5H_{13}BrP \cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln.

Triäthyl-[β-brom-äthyl]-phosphoniumhydroxyd $C_8H_{20}OBrP = CH_2Br \cdot CH_2 \cdot P(C_2H_5)_3 \cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht aus Triäthylphosphin mit überschüssigem Äthylenbromid in der Kälte (A. W. HOFMANN, *A. Spl.* 1, 151, 154). Aus dem Bromid läßt sich durch Silberchlorid das Triäthyl-bromäthyl-phosphoniumchlorid erhalten; in analoger Weise sind das Sulfat und das Nitrat darstellbar (A. W. H., *A. Spl.* **1**, 157). — Triäthyl-bromäthyl-phosphoniumbromid kann mit alkoh. Kalilauge anhaltend gekocht werden, ohne Zers. zu erleiden (A. W. H., *A. Spl.* 1, 165). Durch Silberoxyd wird es in Triäthyl-[β-oxy-äthyl]-phosphoniumhydroxyd verwandelt (A. W. H., *A. Spl.* 1, 164). Beim Erhitzen mit Silberacetat und Wasser auf 100° liefert es Triäthylvinylphosphoniumacetat (A. W. H., *A. Spl.* **1**, 174). Durch Behandlung mit Zink und Schwefelsäure läßt sich Reduktion zu Tetraäthylphosphoniumbromid bewirken (A. W. H., *A. Spl.* **1**, 171). Beim Erhitzen von Triäthyl-bromäthyl-phosphoniumbromid mit alkoh. Ammoniak auf 100° entsteht das Hydrobromid des Triäthyl-[β-amino-äthyl]-phosphoniumbromids (A. W. H., *A. Spl.* **1**, 290). Mit Trimethylphosphin entsteht die Verbindung $BrP(CH_3)_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot P(C_2H_5)_3Br$ (S. 589) (A. W. H., *A. Spl.* **1**, 280), mit Triäthylarsin die Verbindung $BrP(C_2H_5)_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot As(C_2H_5)_3Br$ (A. W. H., *A. Spl.* **1**, 306).

Salze. $C_8H_{19}BrP \cdot Br$. Krystalle (aus absol. Alkohol + Äther). Kubisch (SELLA, *A. Spl.* **1**, 156; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 197). F: ca. 235° (Zers.) (A. W. H., *A. Spl.* **1**, 155). — Jodid. Schuppen. In kaltem Wasser schwer löslich (A. W. H., *A. Spl.* 1, 158). — Sulfat. Nadeln. In Wasser und Alkohol sehr leicht löslich (A. W. H., *A. Spl.* 1, 158). — $C_8H_{19}BrP \cdot Cl + AuCl_3$. Hellgelbe Nadeln. In kaltem Wasser schwer löslich (A. W. H., *A. Spl.* 1, 163). — $2C_8H_{19}BrP \cdot Cl + PtCl_4$. Hellorangegelbe Prismen. Monoklin (SELLA, *A. Spl.* **1**, 159). Ziemlich schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser (A. W. H., *A. Spl.* 1, 158).

3. Phosphine C_3H_9P.

1. ***Propylphosphin*** $C_3H_9P = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot PH_2$. *B.* Neben geringen Mengen des sekundären Phosphins durch etwa 3-stdg. Erhitzen von 21,25 g Propyljodid, 20,25 g Phosphoniumjodid und 5,1 g Zinkoxyd im Einschlußrohr auf 160—170° und nachfolgendes Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser (PARTHEIL, GRONOVER, *Ar.* **241**, 411). — Farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 53—53,5°. Entzündet sich an der Luft.

Diäthylpropylphosphin $C_7H_{17}P = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot P(C_2H_5)_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von Triäthylpropylphosphoniumchlorid (COLLIE, *Soc.* **53**, 721). — Flüssig. Kp: 146—149°.

Triäthylpropylphosphoniumchlorid $C_9H_{22}ClP = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot P(C_2H_5)_3Cl$. *B.* Aus Triäthylphosphin und Propylchlorid bei 130° (COLLIE, *Soc.* **53**, 720). — $2C_9H_{22}P \cdot Cl + PtCl_4$.

P.P-Dichlor-propylphosphin, Propyldichlorphosphin $C_3H_7Cl_2P = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot PCl_2$. *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen von Quecksilberdipropyl mit PCl_3 auf 250° (GUICHARD, *B.* **32**, 1574). — Flüssig. Kp: 140—143°. D^{19}: 1,1771.

2. ***Isopropylphosphin*** $C_3H_9P = (CH_3)_2CH \cdot PH_2$. *B.* Durch 5—6-stdg. Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Isopropyljodid, 2 Mol.-Gew. Phosphoniumjodid und 1 Mol.-Gew. Zinkoxyd im Druckrohr auf 100° und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser (A. W. HOFMANN, *B.* **6**, 294). — Flüssig. Kp: 41°. Leichter als Wasser und darin unlöslich.

Methylisopropylphosphin $C_4H_{11}P = (CH_3)_2CH \cdot PH \cdot CH_3$. *B.* Aus Isopropylphosphin und Methyljodid bei mehrstündigem Erhitzen im Wasserbade (A. W. HOFMANN, *B.* **6**, 299). — Flüssig. Kp: 78—80°.

Diisopropylphosphin $C_6H_{15}P = [(CH_3)_2CH]_2PH$. *B.* Beim Erhitzen von Isopropyljodid, Phosphoniumjodid und ZnO auf 100° (A. W. HOFMANN, *B.* **6**, 294). — Flüssig. Kp: 118°. Leichter als Wasser. Unlöslich in Wasser.

Triisopropylphosphin $C_9H_{21}P = [(CH_3)_2CH]_3P$. *B.* Aus Diisopropylphosphin mit Isopropyljodid bei 120° (A. W. HOFMANN, *B.* **6**, 295). — $C_9H_{21}P + HI$. Krystalle. Äußerst löslich in Wasser, unlöslich in Äther.

Tetraisopropylphosphoniumjodid $C_{12}H_{28}IP = [(CH_3)_2CH]_4PI$. *B.* Aus Triisopropylphosphin mit Isopropyljodid bei 100° (A. W. H., *B.* **6**, 295). — Würfel und Oktaeder.

P.P-Dichlor-isopropylphosphin, Isopropyldichlorphosphin $C_3H_7Cl_2P = (CH_3)_2CH \cdot PCl_2$. *B.* Aus Quecksilberdiisopropyl mit PCl_3 (MICHAELIS, *B.* **13**, 2175). — Flüssig. Kp: 135° (M.), 135—138° (GUICHARD, *B.* **32**, 1574). D^{23}: 1,2181 (G.).

4. Isobutylphosphin $C_4H_{11}P = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot PH_2$. *B.* Durch Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Isobutyljodid, 2 Mol.-Gew. PH_4I und 1 Mol.-Gew. ZnO auf 100° (A. W. HOFMANN, *B.* **6**, 293). — Flüssig. Kp: 62°.

Isopropylisobutylphosphin $C_7H_{17}P = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot PH \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isopropylphosphin mit Isobutyljodid bei 130° (A. W. HOFMANN, *B.* **6**, 300). — Kp: 139—140°.

Äthylisopropylisobutylphosphin $C_9H_{21}P = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot P(C_2H_5) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isopropylisobutylphosphin mit Äthyljodid bei 100° (A. W. HOFMANN, *B.* **6**, 300). — Flüssig. Kp: ca. 190°. — $C_9H_{21}P + HI$. Krystalle.

Methyläthylisopropylisobutylphosphoniumjodid $C_{10}H_{24}IP = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot P(CH_3)(C_2H_5)[CH(CH_3)_2]I$. *B.* Aus Äthylisopropylisobutylphosphin mit Methyljodid (A. W. HOFMANN, *B.* **6**, 301). — Krystalle.

Diisobutylphosphin $C_8H_{19}P = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2PH$. *B.* Durch Erhitzen von Isobutyljodid, Phosphoniumjodid und ZnO auf 100° (A. W. H., *B.* **6**, 293). — Flüssig. Kp: 153°.

Triisobutylphosphin $C_{12}H_{27}P = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_3P$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus Diisobutylphosphin mit Isobutyljodid bei 100°; man zerlegt es durch Natronlauge (A. W. HOFMANN, *B.* **6**, 296). — Flüssig. Kp: 215°. — $C_{12}H_{27}P + HI$. Krystalle (aus Wasser).

Methyltriisobutylphosphoniumjodid $C_{13}H_{30}IP = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_3P(CH_3)I$. *B.* Aus Triisobutylphosphin mit Methyljodid (A. W. HOFMANN, *B.* **6**, 300). — Krystalle (aus Wasser).

Tetraisobutylphosphoniumjodid $C_{16}H_{36}IP = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_4PI$. *B.* Aus Triisobutylphosphin und Isobutyljodid bei mehrtägigem Erhitzen auf 120° (A. W. HOFMANN, *B.* **6**, 297). — Krystallinisch. Nicht rein erhalten.

P.P-Dichlor-isobutylphosphin, Isobutyldichlorphosphin $C_4H_9Cl_2P = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot PCl_2$. *B.* Aus Quecksilberdiisobutyl mit PCl_3 bei 6-stdg. Erhitzen auf 250° im geschlossenen Rohr (GUICHARD, *B.* **32**, 1573). — Flüssig. Kp: 155—157°. D^{23}: 1,1236.

5. Isoamylphosphin $C_5H_{13}P = C_5H_{11} \cdot PH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Isoamyljodid, Phosphoniumjodid und ZnO im geschlossenen Rohr auf 140—150° (A. W. HOFMANN, *B.* **6**, 297). Durch Erhitzen von isoamylphosphiniger Säure auf 60—135°, neben Isoamylphosphinsäure (GUICHARD, *B.* **32**, 1575). Bei der Einw. von Isoamyljodid auf die Lösung von weißem Phosphor in alkoh. Natriumäthylat (AUGER, *C. r.* **139**, 641). — Flüssig. Kp: 106—107° (A. W. H.), 106—108° (G.). — Wird von Salpetersäure unter Feuererscheinung zu Isoamylphosphinsäure oxydiert (G.).

Trimethylisoamylphosphoniumhydroxyd $C_8H_{21}OP = C_5H_{11} \cdot P(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Trimethylphosphin und Isoamyljodid in Äther (CAHOURS, A. W. HOFMANN, *A.* **104**, 33, 34). — Salze. $C_8H_{20}P \cdot I$. Nadeln (aus absol. Alkohol). — $2C_8H_{20}P \cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln. In Wasser sehr leicht löslich.

Diäthylisoamylphosphin $C_9H_{21}P = C_5H_{11} \cdot P(C_2H_5)_2$. *B.* Bei der trocknen Destillation von Triäthylisoamylphosphoniumchlorid (COLLIE, *Soc.* **53**, 722). — Flüssig. Kp: 185—187°. — $C_9H_{21}P + HCl$. Sehr zerfließlich.

Triäthylisoamylphosphoniumhydroxyd $C_{11}H_{27}OP = C_5H_{11} \cdot P(C_2H_5)_3 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Triäthylphosphin mit Isoamyljodid in Äther (CAHOURS, A. W. HOFMANN, *A.* **104**, 27). Das Chlorid bildet sich aus Triäthylphosphin und Isoamylchlorid bei 130° (COLLIE, *Soc.* **53**, 721). — Salze. $C_{11}H_{26}P \cdot Cl$. Sehr zerfließliche Krystalle (Co.). — $C_{11}H_{26}P \cdot I$. Krystalle (aus Alkohol + Äther) (CA., A. W. H.). — $2C_{11}H_{26}P \cdot Cl + PtCl_4$. Prismen. Ziemlich löslich in Wasser, weniger in Alkohol (Co.).

Diisoamylphosphin $C_{10}H_{23}P = (C_5H_{11})_2PH$. *B.* Aus Isoamyljodid, Phosphoniumjodid und ZnO bei 140—150° (A. W. HOFMANN, *B.* **6**, 298). — Flüssig. Kp: 210—215°.

Triisoamylphosphin $C_{15}H_{33}P = (C_5H_{11})_3P$. *B.* Aus Disoamylphosphin und Isoamyljodid (A. W. HOFMANN, *B.* **6**, 298). — Kp: ca. 300°. Nicht rein erhalten.

Tetraisoamylphosphoniumjodid $C_{20}H_{44}IP = (C_5H_{11})_4PI$. *B.* Aus Triisoamylphosphin mit Isoamyljodid (A. W. HOFMANN, *B.* **6**, 299). — Krystallinisch.

P.P-Dichlor-isoamylphosphin, Isoamyldichlorphosphin $C_5H_{11}Cl_2P = C_5H_{11} \cdot PCl_2$. *B.* Aus Quecksilberdiisoamyl und PCl_3 bei 250° (GUICHARD, *B.* **32**, 1573). — Flüssig. Kp: 180—183°. D^{23}: 1,1024.

6. n-Octylphosphin $C_8H_{19}P = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_2 \cdot PH_2$. *B.* Aus n-Octyljodid, PH_4I und ZnO bei 170° (MÖSLINGER, *A.* **185**, 65). — Kp: 184—187°. D^{17}: 0,8209. — $C_8H_{19}P + HI$. Krystallinisch. Löslich in Äther.

2. Monophosphine $C_nH_{2n+1}P$.

1. Vinylphosphin $C_2H_5P = CH_2:CH\cdot PH_2$.

Triäthylvinylphosphoniumhydroxyd $C_8H_{19}OP = CH_2:CH\cdot P(C_2H_5)_3\cdot OH$. *B.* Das Acetat entsteht beim Erhitzen von Triäthyl-[β-brom-äthyl]-phosphoniumbromid mit Silberacetat und Wasser auf 100° (A. W. HOFMANN, *A. Spl.* **1**, 174). Das Bromid entsteht beim Erhitzen von Triäthyl-[β-brom-äthyl]-phosphoniumbromid auf 200° (A. W. H., *A. Spl.* **1**, 177; *J.* **1860**, 338). Die Base bildete sich: beim Eindampfen einer konz. Lösung von Triäthyl-[β-oxy-äthyl]-phosphoniumhydroxyd (S. 590) über freiem Feuer (A. W. H., *A. Spl.* **1**, 176); beim Erhitzen von Äthylen-bis-triäthylphosphoniumhydroxyd auf 200° (A. W. H., *J.* **1860**, 338 Anm.); beim Erhitzen von Triäthyl-[β-amino-äthyl]-phosphoniumhydroxyd (S. 591) (A. W. H., *A. Spl.* **1**, 294). — Chloroplatinat $2C_8H_{18}P\cdot Cl + PtCl_4$. Oktaeder (A. W. H., *A. Spl.* **1**, 174).

2. Allylphosphin $C_3H_7P = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot PH_2$.

Triäthylallylphosphoniumjodid $C_9H_{20}IP = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot P(C_2H_5)_3I$. *B.* Aus Triäthylphosphin und Allyljodid (A. W. HOFMANN, *A. Spl.* **1**, 52). — Nadeln (aus Alkohol).

B. Diphosphine.

Diphosphine $C_nH_{2n+4}P_2$.

1. Methylendiphosphin $CH_6P_2 = H_2P\cdot CH_2\cdot PH_2$.

Methylen-bis-triäthylphosphoniumchlorid $C_{13}H_{32}Cl_2P_2 = Cl(C_2H_5)_3P\cdot CH_2\cdot P(C_2H_5)_3Cl$ s. S. 585.

2. Äthylendiphosphin $C_2H_8P_2 = H_2P\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot PH_2$.

Äthylen-bis-trimethylphosphoniumhydroxyd $C_8H_{24}O_2P_2 = HO\cdot P(CH_3)_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot P(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Dibromid entsteht aus Äthylenbromid und überschüssigem Trimethylphosphin; es gibt in Wasser mit Silberoxyd die Base (A. W. HOFMANN, *A. Spl.* **1**, 287; *J.* **1860**, 340). — Salze. $C_8H_{22}P_2Br_2$. Krystalle. Monoklin-prismatisch (SELLA, *A. Spl.* **1**, 288; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 58). Sehr zerfließlich. — $C_8H_{22}P_2I_2$. Nadeln. Schwer löslich. — $C_8H_{22}P_2Cl_2 + PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen (aus kochender Salzsäure). In Wasser fast unlöslich.

Äthylen-trimethylphosphoniumhydroxyd-triäthylphosphoniumhydroxyd $C_{11}H_{30}O_2P_2 = HO\cdot P(CH_3)_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot P(C_2H_5)_3\cdot OH$. *B.* Das Dibromid entsteht aus Triäthyl-[β-brom-äthyl]-phosphoniumbromid mit Trimethylphosphin; es gibt in Wasser mit Silberoxyd die Base (A. W. HOFMANN, *A. Spl.* **1**, 280; *J.* **1860**, 340). — Chloroplatinat $C_{11}H_{28}P_2Cl_2 + PtCl_4$. Blaßgelbe Schuppen (aus kochendem Wasser).

Äthylen-bis-triäthylphosphoniumhydroxyd $C_{14}H_{36}O_2P_2 = HO\cdot P(C_2H_5)_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot P(C_2H_5)_3\cdot OH$. *B.* Das Dibromid entsteht aus Äthylenbromid mit 2 Mol.-Gew. Triäthylphosphin in Äther; es gibt in Wasser mit Silberoxyd die freie Base (A. W. HOFMANN, *A. Spl.* **1**, 177). Das Dichlorid bildet sich beim Erhitzen von Äthylenchlorid mit Triäthylphosphin auf 120° (A. W. H., *A. Spl.* **1**, 187). — Die freie Base ist ein zerfließlicher Sirup. Zieht an der Luft Kohlendioxyd an. Zersetzt sich beim Erhitzen auf über 160° unter Bildung von Triäthylphosphin, Triäthylphosphinoxyd und Äthylen (A. W. H., *A. Spl.* **1**, 203). Über ein Zwischenprodukt, welches bei dieser Reaktion auftritt, vgl. A. W. H., *A. Spl.* **1**, 208. — Salze. $C_{14}H_{34}P_2Cl_2$. Blätter. In Wasser und Alkohol äußerst löslich (A. W. H.). — $C_{14}H_{34}P_2Br_2$. Nadeln. Leicht löslich in absol. Alkohol, unlöslich in Äther (A. W. H.). — $C_{14}H_{34}P_2I_2$. Rhombische (SELLA, *A. Spl.* **1**, 189; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 58) Krystalle. F: 231°. 100 Tle. Wasser lösen beim Siedepunkt 458,3 Tle.; bei 12° bleiben 3,08 Tle. in Lösung. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Unlöslich in mäßig verd. Kalilauge (A. W. H.). — $C_{14}H_{34}P_2Br_2 + AgBr$. Krystalle (aus kochendem Alkohol). Wird durch Wasser zersetzt (A. W. H.). — $C_{14}H_{34}P_2Cl_2 + 2AuCl_3$. Gelbe Nadeln. In kaltem Wasser schwer löslich, in kochendem Wasser leicht löslich (A. W. H.). — $C_{14}H_{34}P_2I_2 + ZnI_2$. Nadeln (aus heißem Wasser) (A. W. H.). — $2C_{14}H_{34}P_2Cl_2 + 3HgCl_2$. Nadeln oder Blättchen. In Wasser und Alkohol schwer löslich (A. W. H.). — $C_{14}H_{34}P_2Cl_2 + PtCl_4$. Orangerote Krystalle (aus Salzsäure). Monoklin (SELLA, *A. Spl.* **1**, 197). In kochendem Wasser fast unlöslich (A. W. H.).

C. Oxy-phosphine.

(Verbindungen, die zugleich Alkohole und Phosphine sind.)

Phosphine des Äthanols $C_2H_6O = HO\cdot CH_2\cdot CH_3$.

Trimethyl-[β-oxy-äthyl]-phosphoniumchlorid $C_5H_{14}OClP = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot P(CH_3)_3\cdot Cl$. *B.* Durch Einw. von Silberoxyd auf die Lösung des Trimethyl-[β-brom-äthyl]-phosphoniumchlorids und Behandlung der Lösung der entstandenen Phosphoniumbase mit Salzsäure (A. W. HOFMANN, *A. Spl.* **1**, 286). — $2C_5H_{14}OP\cdot Cl + PtCl_4$. Oktaeder. In Wasser äußerst leicht löslich.

Triäthyl-[β-oxy-äthyl]-phosphoniumhydroxyd $C_8H_{21}O_2P = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot P(C_2H_5)_3\cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht bei 2-stdg. Erhitzen molekularer Mengen Äthylenchlorhydrin und Triäthylphosphin in einem mit CO_2 gefüllten Einschmelzrohr auf 150° (PARTHEIL, GRONOVER, *Ar.* **241**, 409); die freie Base erhält man aus dem Chlorid in wäßr. Lösung mittels feuchten Silberoxyds (P., G.). Die Base entsteht auch aus Triäthyl-[β-bromäthyl]-phosphoniumbromid in Wasser mit Silberoxyd (A. W. HOFMANN, *A. Spl.* **1**, 164, 165). — Weiße, stark alkal. reagierende, äußerst hygroskopische Krystallmasse (P., G.). — Zerfällt beim Erhitzen unter Bildung von Triäthylphosphinoxyd und Äthylen (A. W. H.). Das Chlorid gibt mit PBr_5 Triäthyl-[β-brom-äthyl]-phosphoniumchlorid (A. W. H.).

Salze. $C_8H_{20}OP\cdot Cl$. Weiße, sehr hygroskopische Krystallmasse (P., G.). — $C_8H_{20}OP\cdot I$. Nadeln. In Wasser und Alkohol sehr leicht löslich (A. W. H.). — $C_8H_{20}OP\cdot Cl + AuCl_3$. Krystalle (aus heißem Wasser). F: 171—172°. Schmilzt beim Erhitzen unter Wasser (P., G.). Schwer löslich in kochendem Wasser (A. W. H.). — $C_8H_{20}OP\cdot Cl + HgCl_2$. Krystalle (aus Wasser). F: 164° (P., G.). — $2C_8H_{20}OP\cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Oktaeder (aus heißem Wasser). Regulär (SELLA, *A. Spl.* **1**, 168). F: 221—222° (P., G.). In heißem Wasser leicht löslich (A. W. H.).

D. Carboxy-phosphine.

(Verbindungen, die zugleich Carbonsäuren und Phosphine sind.)

Phosphine der Äthansäure $C_2H_4O_2 = CH_3\cdot CO_2H$.

Trimethyl-[carboxymethyl]-phosphoniumhydroxyd $C_5H_{13}O_3P = (CH_3)_3P(CH_2\cdot CO_2H)\cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht aus Trimethylphosphin und Chloressigsäure (A. MEYER, *B.* **4**, 736). — Chlorid. Zerfließliche Krystallmasse. — $C_5H_{12}O_2P\cdot I$. Blättchen. In Wasser löslich. — $2C_5H_{12}O_2P\cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle. Leicht löslich in kochendem Wasser.

Triäthyl-[carboxymethyl]-phosphoniumhydroxyd $C_8H_{19}O_3P = (C_2H_5)_3P(CH_2\cdot CO_2H)\cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht, wenn man Triäthyl-[carbäthoxy-methyl]-phosphoniumchlorid (s. u.) mit Silberoxyd behandelt und die so entstehende Anhydroverbindung $(C_2H_5)_3P{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{O}}{>}CO$ mit HCl vereinigt (A. W. HOFMANN, *J.* **1862**, 334). — $C_8H_{18}O_2P\cdot I + C_8H_{17}O_2P$. — $2C_8H_{18}O_2P\cdot Cl + PtCl_4$.

Triäthyl-[carbäthoxy-methyl]-phosphoniumchlorid $C_{10}H_{22}O_2ClP = (C_2H_5)_3P(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot Cl$. *B.* Entsteht aus Chloressigester und Triäthylphosphin (A. W. HOFMANN, *J.* **1862**, 334). — Klebrige Masse.

E. Amino-phosphine.

(Verbindungen, die zugleich Amine und Phosphine sind.)

Phosphine des Aminoäthans $C_2H_7N = CH_3\cdot CH_2\cdot NH_2$.

Triäthyl-[β-amino-äthyl]-phosphoniumhydroxyd $C_8H_{22}ONP = HO\cdot P(C_2H_5)_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Das bromwasserstoffsaure Salz $Br\cdot P(C_2H_5)_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2 + HBr$ entsteht

beim Erhitzen von Triäthyl-[β-brom-äthyl]-phosphoniumbromid mit alkoh. Ammoniak auf 100°; es gibt in Wasser mit Silberoxyd eine Lösung der freien Base (A. W. HOFMANN, *A. Spl.* **1**, 290). — Öl. — Liefert beim Erhitzen Triäthylvinylphosphoniumhydroxyd. — $C_8H_{21}NP \cdot Cl + HCl + 2AuCl_3$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $C_8H_{21}NP \cdot Cl + HCl + PtCl_4$. Blaßgelbe Krystalle. Rhombisch (SELLA; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 59). In kochendem Wasser schwer löslich.

Triäthyl-[β-methylamino-äthyl]-phosphoniumhydroxyd $C_9H_{24}ONP = HO \cdot P(C_2H_5)_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Das bromwasserstoffsaure Salz entsteht aus Triäthyl-[β-brom-äthyl]-phosphoniumbromid mit Methylamin; es gibt mit Silberoxyd in Wasser eine Lösung der Base (A. W. H., *A. Spl.* **1**, 295). — Chloroplatinat $C_9H_{23}NP \cdot Cl + HCl + PtCl_4$. Nadeln. In Wasser ziemlich schwer löslich.

Äthylen-trimethylammoniumhydroxyd-triäthylphosphoniumhydroxyd $C_{11}H_{30}O_2NP = HO \cdot P(C_2H_5)_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das bromwasserstoffsaure Salz entsteht aus Triäthyl-[β-brom-äthyl]-phosphoniumbromid mit Trimethylamin; es gibt mit Silberoxyd in Wasser eine Lösung der Base (A. W. HOFMANN, *A. Spl.* **1**, 303). — Chloroplatinat $C_{11}H_{28}NPCl_2 + PtCl_4$. Nadeln.

Triäthyl-[β-äthylamino-äthyl]-phosphoniumhydroxyd $C_{10}H_{26}ONP = HO \cdot P(C_2H_5)_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Das bromwasserstoffsaure Salz entsteht aus Triäthyl-[β-brom-äthyl]-phosphoniumbromid und Äthylamin; es gibt mit Silberoxyd in Wasser eine Lösung der Base (A. W. HOFMANN, *A. Spl.* **1**, 296). — Chloroplatinat $C_{10}H_{25}NP \cdot Cl + HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle (aus Wasser). Monoklin-sphenoidisch (SELLA, *A. Spl.* **1**, 297).

Triäthyl-[β-diäthylamino-äthyl]-phosphoniumhydroxyd $C_{12}H_{30}ONP = HO \cdot P(C_2H_5)_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Das bromwasserstoffsaure Salz entsteht aus Triäthyl-[β-brom-äthyl]-phosphoniumbromid mit Diäthylamin; es gibt mit Silberoxyd in Wasser eine Lösung der Base (A. W. HOFMANN, *A. Spl.* **1**, 302). — Chloroplatinat $C_{12}H_{29}NP \cdot Cl + HCl + PtCl_4$. Tafeln.

2. Hydroxyphosphine.

(Verbindungen vom Typus $R \cdot PH \cdot OH$ bezw. $R \cdot PH_2O$.)

Die hierher gehörigen Verbindungen sind bisher nur in Form ihrer Alkylderivate vom Typus R_3PO (Trialkylphosphinoxyde) bekannt.

1. Methylhydroxyphosphin, Methylphosphinoxyd $CH_5OP = CH_3 \cdot PH \cdot OH$ bezw. $CH_3 \cdot PH_2O$.

Trimethylphosphinoxyd $C_3H_9OP = (CH_3)_3PO$. *B.* Aus Trimethylphosphin durch Oxydation an der Luft (CAHOURS, A. W. HOFMANN, *A.* **104**, 30). Beim Erhitzen von Tetramethylphosphoniumhydroxyd (CA., A. W. H.; COLLIE, *Soc.* **53**, 636). — *Darst.* Durch Einw. von $POCl_3$ auf Methylmagnesiumhalogenid in Äther und Zers. des Reaktionsproduktes mit Salzsäure (PICKARD, KENYON, *Soc.* **89**, 264). — Zerfließliche Krystallmasse. F: 137—138°; Kp: 214—215° (korr.) (Co.). — $2C_3H_9OP + H_2Cr_2O_7$. Rote Prismen (aus Wasser). F: ca. 204° (P., K.). — Verbindung mit Trichloressigsäure $C_3H_9OP + CCl_3 \cdot CO_2H$. Farblose Krystalle (aus Wasser). F: 67° (P., K.). — $2C_3H_9OP + HCl + AuCl_3$. Gelbe Platten (aus Wasser). F: 94,5°; leicht löslich in heißem Wasser (P., K.). — $2C_3H_9OP + ZnI_2$. Weiße Prismen (aus Alkohol). F: 168°; leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol (P., K.). — $2C_3H_9OP + HI + BiI_3$. Rote Prismen (aus verd. Jodwasserstoffsäure). Zersetzt sich beim Erhitzen unter Jodentwicklung; wird von Wasser zersetzt (P., K.). — $2C_3H_9OP + H_4Fe(CN)_6$. Farblose Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol (P., K.). — $2C_3H_9OP + H_3Co(CN)_6 + 1^1/_2H_2O$. Farblose Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol (P., K.). — $4C_3H_9OP + 2HCl + PtCl_4$. Rote pyramidenförmige Krystalle (aus Wasser). F: 126°; sehr leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol (P., K.). — $3C_3H_9OP + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Orangefarbene Tafeln und Nadeln (Co.).

Trimethylphosphinsulfid $C_3H_9SP = (CH_3)_3PS$. *B.* Analog Triäthylphosphinsulfid (S. 592) (CAHOURS, A. W. HOFMANN, *A.* **104**, 32). — Prismen (aus Wasser). F: 105°.

Trimethylphosphinselenid $C_3H_9PSe = (CH_3)_3PSe$. *B.* Aus Triäthylphosphin und Selen in Äther (CA., A. W. H., *A.* **104**, 33). — Prismen. F: 84°. Schwärzt sich an der Luft unter Abscheidung von Selen.

2. Äthylhydroxyphosphin, Äthylphosphinoxyd $C_2H_7OP = C_2H_5 \cdot PH \cdot OH$ bezw. $C_2H_5 \cdot PH_2O$.

Triäthylphosphinoxyd $C_6H_{15}OP = (C_2H_5)_3PO$. *B.* Bei der Oxydation des Triäthylphosphins an der Luft, durch Salpetersäure oder Quecksilberoxyd (CAHOURS, A. W. HOFMANN, *A.* **104**, 19). Bei der Einw. von Kali auf das Reaktionsprodukt aus Äthylphosphorigsäuredichlorid $C_2H_5 \cdot O \cdot PCl_2$ (Bd. I, S. 331) und Zinkdiäthyl (WICHELHAUS, *B.* 1, 80). Man erhitzt 1 Tl. weißen Phosphor mit 13 Tln. Äthyljodid 24 Stunden auf 175—180°, kocht den Röhreninhalt mit 97 %igem Alkohol aus, bis kein Äthyljodid mehr erhalten wird, und destilliert die aus der konz. Lösung ausgeschiedenen Krystalle mit 4 Tln. Ätzkali (CRAFTS, SILVA, *Soc.* **24**, 629; *J.* **1871**, 764; vgl.: CARIUS, *A.* **137**, 119; MASSON, KIRKLAND, *Soc.* **55**, 141). — *Darst.* Durch Einw. von Phosphoroxychlorid auf Äthylmagnesiumhalogenid in Äther und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit verd. Salzsäure (PICKARD, KENYON, *Soc.* **89**, 264). — Farblose und geruchlose Nadeln. F: 51,9° (CR., SI.)., 52,9° (PEBAL, *A.* **120**, 197). Kp: 242,8—243° (CR., SI.). Wenig flüchtig mit Wasserdampf (CR., SI.). In Wasser und Alkohol in jedem Verhältnis löslich, weniger löslich in Äther; wird aus der wäßr. Lösung durch Kali gefällt (CA., A. W. H.). — Ist sowohl gegen gewöhnlichen Sauerstoff wie gegen Ozon indifferent (ENGLER, WILD, *B.* **30**, 1673). Gibt, mit Natrium erwärmt, nach CAHOURS, A. W. HOFMANN (*A.* **104**, 20) Triäthylphosphin, während es nach CRAFTS, SILVA (*Soc.* **24**, 634) nicht von Natrium reduziert wird. — $C_6H_{15}OP + (C_2H_5)_3PCl_2$. *B.* Beim Leiten von Chlorwasserstoff über geschmolzenes Triäthylphosphinoxyd (A. W. H., *A. Spl.* 1, 19; vgl. CR., SI., *J.* **1871**, 766). Zerfließliche Krystallmasse. — $2C_6H_{15}OP + H_2Cr_2O_7$. Haarfeine Nadeln. F: 100—102° (PI., K.). — Verbindung mit Brenztraubensäure $C_6H_{15}OP + 2C_3H_4O_3$. Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 75—77° (PI., K.). — $C_6H_{15}OP + CuCl_2$. Hellbraune Prismen (aus Alkohol). F: 233°; wird von Wasser zersetzt (PI., K.). — $2C_6H_{15}OP + CuSO_4$. Grüne vierseitige Prismen (PE.). — $2C_6H_{15}OP + HCl + AuCl_3$. Gelbe Platten. F: 54—56°; ziemlich schwer löslich in Wasser (PI., K.). — $2C_6H_{15}OP + ZnI_2$. Krystalle. Monoklin-prismatisch (SELLA, *A. Spl.* **1**, 12; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 44). F: 99° (A. W. H., *A. Spl.* **1**, 12). — $2C_6H_{15}OP + HI + HgI_2$. Gelbe Nadeln. F: 32—33° (PI., K.). — $2C_6H_{15}OP + HI + BiI_3$. Rote Prismen (aus verd. Jodwasserstoffsäure). Zersetzt sich bei 130° (PI., K.). — $2C_6H_{15}OP + H_4Fe(CN)_6$. Mikrokrystallinisches Pulver, das an feuchter Luft grün wird (PI., K.). — $2C_6H_{15}OP + H_3Co(CN)_6 + 4H_2O$. Prismatische Krystalle (aus Wasser). F: 174° (PI., K.). — $3C_6H_{15}OP + (C_2H_5)_3PCl_2 + PtCl_4$. *B.* Aus Triäthylphosphinoxyd und $PtCl_4$ in Alkohol (A. W. H., *A. Spl.* **1**, 16). Orangerote Tafeln. Monoklin-prismatisch (SELLA, *A. Spl.* **1**, 17; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 44),

Triäthylphosphinsulfid $C_6H_{15}SP = (C_2H_5)_3PS$. *B.* Aus Triäthylphosphin und Schwefelblumen in Äther (CAHOURS, A. W. HOFMANN, *A.* **104**, 23). Aus Triäthylphosphin und Äthylmercaptan bei Luftzutritt (A. W. H., *A. Spl.* 1, 24). Aus der Verbindung $(C_2H_5)_3P{<}^{CS}_{S}$ (S. 586) bei längerem Aufbewahren, beim Kochen mit Ag_2O in Alkohol, beim Erhitzen mit Wasser auf 100° (H., *A. Spl.* **1**, 31). — Prismen. Hexagonal (SELLA, *A. Spl.* **1**, 22; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 42). F: 94° (CA., A. W. H.). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen (CA., A. W. H.).

Triäthylphosphinsulfid-jodmethylat $C_7H_{18}ISP = (C_2H_5)_3PS + CH_3I$. Zur Konstitution vgl. HANTZSCH, HIBBERT, *B.* **40**, 1509. — *B.* Aus Triäthylphosphinsulfid und Methyljodid bei mehrstündigem Stehen (HA., HI., *B.* **40**, 1515). — Farblos. F: 123°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. Elektr. Leitfähigkeit: HA., HI. — Zerfällt beim Kochen mit Wasser oder unter 0° mit Alkali unter Bildung von Mercaptan und Triäthylphosphinoxyd.

Triäthylphosphinselenid $C_6H_{15}PSe = (C_2H_5)_3PSe$. *B.* Aus Triäthylphosphin und Selen in Äther (CAHOURS, A. W. HOFMANN, *A.* **104**, 26). — Krystalle. F: 112°.

3. Propylhydroxyphosphin, Propylphosphinoxyd $C_3H_9OP = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot PH \cdot OH$ bezw. $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot PH_2O$.

Tripropylphosphinoxyd $C_9H_{21}OP = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_3PO$. *Darst.* In eine gut gekühlte, verd. äther. Lösung von Propylmagnesiumbromid wird die berechnete Menge Phosphoroxychlorid eingetropft; dann wird mit Wasser und Salzsäure zersetzt, alkalisch gemacht und aus einer Kupferflasche destilliert (PICKARD, KENYON, *Soc.* **89**, 264). — Hygroskopische Nadeln. F: 38°. Kp_{759}: 260—265°. — $2C_9H_{21}OP + H_2Cr_2O_7$. Krystalle. F: 164° (Zers.). Schwer löslich in Wasser. — $2C_9H_{21}OP + HCl + AuCl_3$. Gelbe Platten (aus Wasser). F: 67—69°. — $2C_9H_{21}OP + HI + HgI_2$. Gelbe Nadeln. F: 52—54°. — $2C_9H_{21}OP + H_4Fe(CN)_6$. Farblose Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_9H_{21}OP + H_3Co(CN)_6 + 6H_2O$. Gelbe kubische Krystalle (aus Wasser). F: 119°. — $6C_9H_{21}OP + 2HCl + PtCl_4$. Hellbraune Flocken. F: 92—93°. Sehr leicht löslich in Wasser.

4. Isoamyl-hydroxyphosphin, Isoamylphosphinoxyd $C_5H_{11}\cdot PH\cdot OH$ bezw. $C_5H_{11}\cdot PH_2O$.

Triisoamylphosphinoxyd $C_{15}H_{33}OP = (C_5H_{11})_3PO$. *B.* Aus Triisoamylphosphin durch Oxydation mit Luft (A. W. HOFMANN, *B.* **6**, 298). — Krystallinisch. F: 60—65° (A. W. H., *B.* **6**, 306).

3. Phosphinigsäuren.

[Verbindungen vom Typus $R\cdot P^{III}(OH)_2$ bezw. $R\cdot P^{V}H(:O)\cdot OH$.]

Vorbemerkung. In der Literatur werden die Verbindungen $R\cdot P(OH)_2$ bezw. $R\cdot PH(:O)\cdot OH$ als Alkylphosphinigsäuren bezeichnet, inkonsequenterweise aber die Verbindungen (R)(R')PO·OH als Dialkylphosphinsäuren, während sie Dialkylphosphinigsäuren heißen sollten. Im folgenden werden für die Dialkylverbindungen beide Namen benützt.

A. Monophosphinigsäuren der Kohlenwasserstoffe.

1. Methanphosphinigsäure, Methylphosphinigsäure $CH_5O_2P = CH_3\cdot P(OH)_2$ bezw. $CH_3\cdot PH(:O)\cdot OH$.

Dimethylphosphinigsäure, „Dimethylphosphinsäure" $C_2H_7O_2P = (CH_3)_2PO\cdot OH$. *B.* Durch Oxydation von Dimethylphosphin in salzsaurer Lösung mit Salpetersäure (A. W. HOFMANN, *B.* **5**, 109). — Paraffinartige Krystallmasse. F: 76°. Unzersetzt flüchtig. In Wasser, Alkohol und Äther sehr leicht löslich. — $AgC_2H_6O_2P$. In Wasser leicht lösliche Nadeln.

Chlorid, „Dimethylphosphinsäurechlorid" $C_2H_6OClP = (CH_3)_2POCl$. *B.* Aus „Dimethylphosphinsäure" mit 1 Mol.-Gew. PCl_5 (A. W. HOFMANN, *B.* **6**, 307). — Krystalle. F: 66°. Kp: 204°. — Liefert mit Wasser oder Alkohol Dimethylphosphinsäure.

2. Äthanphosphinigsäure, Äthylphosphinigsäure $C_2H_7O_2P = C_2H_5\cdot P(OH)_2$ bezw. $C_2H_5\cdot PH(:O)\cdot OH$. *B.* Durch Einwirkung von Wasser auf Äthyldichlorphosphin (GUICHARD, *B.* **32**, 1575). — Sirupdicke Flüssigkeit, die in starker Kälte erstarrt. D^{19}: 1,2952. Ziemlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich, die Salze der alkal. Erden, des Bleies und Eisens unlöslich. — Zerfällt beim Erhitzen in Äthylphosphin und Äthylphosphinsäure.

Diäthylphosphinigsäure, „Diäthylphosphinsäure" $C_4H_{11}O_2P = (C_2H_5)_2PO\cdot OH$. *B.* Aus Diäthylphosphin durch Oxydation mit Salpetersäure (A. W. HOFMANN, *B.* **5**, 110). — Flüssig. Wird bei —25° nicht fest. — $AgC_4H_{10}O_2P$. Verfilzte Nadeln.

Diäthyldithiophosphinigsäure, „Diäthyldithiophosphinsäure" $C_4H_{11}S_2P = (C_2H_5)_2PS\cdot SH$. *B.* Durch Einw. von Schwefel auf rohes Diäthylphosphin in Äther unter Eiskühlung, neben dem Persulfid $C_8H_{20}S_5P_2$ (s. u.) (A. W. HOFMANN, MAHLA, *B.* **25**, 2439). — Öl. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, mischbar mit Äther. — $NH_4C_4H_{10}S_2P$. F: 193°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $AgC_4H_{10}S_2P$. Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Alkohol.

Persulfid aus Diäthyldithiophosphinigsäure $C_8H_{20}S_5P_2 = (C_2H_5)_2PS\cdot S\cdot S\cdot S\cdot PS(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diäthylphosphin und Schwefel, neben Diäthyldithiophosphinigsäure (s. o.) (A. W. HOFMANN, MAHLA, *B.* **25**, 2439). — Sechsseitige Säulen (aus CS_2). F: 105°. — Löst sich in warmem Schwefelammon, dabei diäthyldithiophosphinigsaures Ammonium liefernd.

3. Phosphinigsäuren $C_3H_9O_2P$.

1. ***Propan-phosphinigsäure-(1), Propylphosphinigsäure*** $C_3H_9O_2P = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot P(OH)_2$ bezw. $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot PH(:O)\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Wasser auf Propyldichlorphosphin (GUICHARD, *B.* **32**, 1575). — Flüssig. D^{13}: 1,1418.

2. ***Propan-phosphinigsäure-(2), Isopropylphosphinigsäure*** $C_3H_9O_2P$ = $(CH_3)_2CH\cdot P(OH)_2$ bezw. $(CH_3)_2CH\cdot PH(:O)\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Wasser auf Isopropyldichlorphosphin (GUICHARD, **32**, 1575). — Flüssig. D^{19}: 1,1891.

4. **Methylpropan-phosphinigsäure-(1), Isobutylphosphinigsäure** $C_4H_{11}O_2P$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot P(OH)_2$ bezw. $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot PH(:O)\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Wasser auf Isobutyldichlorphosphin (GUICHARD, *B.* **32**, 1576). — Flüssig. D^{23}: 1,074.

5. **Isoamylphosphinigsäure** $C_5H_{13}O_2P = C_5H_{11}\cdot P(OH)_2$ bezw. $C_5H_{11}\cdot PH(:O)\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Wasser auf Isoamyldichlorphosphin (GUICHARD, *B.* **32**, 1576). — Flüssig. D^{23}: 1,0613. — Zerfällt bei 60—135° in Isoamylphosphin und Isoamylphosphinsäure. — $NH_4C_5H_{12}O_2P$. Feinkrystallinische Masse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Fe(C_5H_{12}O_2P)_3$. Weißer Niederschlag.

B. Phosphinigsäuren der Oxy-Verbindungen.

(Verbindungen, die zugleich Alkohole und Phosphinigsäuren sind.)

Oxyalkylphosphinigsäuren $R\cdot CH(OH)\cdot PO_2H_2$ bezw. $(R)(R')C(OH)\cdot PO_2H_2$ und Bis-oxyalkyl-phosphinigsäuren $[R\cdot CH(OH)]_2PO\cdot OH$ bezw. $[(R)(R')C(OH)]_2PO\cdot OH$ sind bei den entsprechenden Oxoverbindungen $R\cdot CHO$ bezw. $(R)(R')CO$ eingeordnet, z. B. Oxyisopropyl-phosphinigsäure $(CH_3)_2C(OH)\cdot PO_2H_2$ unter den Derivaten des Acetons, Bd. I, S. 651—652.

C. Phosphinigsäure einer Oxo-Verbindung.

(Verbindung, die zugleich Keton und Phosphinigsäure ist.)

Phosphinigsäure des Propanons $C_3H_6O = CH_3\cdot CO\cdot CH_3$.

Propanonphosphinigsäure, Acetonylphosphinigsäure $C_3H_7O_3P = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot P(OH)_2$. *B.* Bleibt bei der Destillation von Aceton mit Jod und Phosphor zurück (MULDER, *J.* **1864**, 329). — $Ba(C_3H_6O_3P)_2$. Amorph, löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

4. Phosphinsäuren.

[Verbindungen vom Typus $R\cdot P(OH)_4$ bezw. $R\cdot PO(OH)_2$.]

A. Monophosphinsäuren der Kohlenwasserstoffe.

1. **Methanphosphinsäure, Methylphosphinsäure** $CH_5O_3P = CH_3\cdot PO(OH)_2$. *B.* Man leitet Methylphosphin in rauchende Salpetersäure und verdunstet die Lösung im Wasserbade (A. W. HOFMANN, *B.* **5**, 105). Der Diphenylester entsteht, wenn man Triphenylphosphit mit 1 Mol.-Gew. Methyljodid 48 Stdn. im Wasserbade erhitzt und das Reaktionsprodukt mit verd. Natronlauge schüttelt; man verseift den Ester durch alkoh. Kalilauge oder rauchende Salpetersäure (MICHAELIS, KÄHNE, *B.* **31**, 1050). Durch 12-stdg. Erhitzen von Triäthylphosphit mit Methyljodid auf 220°, neben Äthyljodid und Äthylen, sowie geringen Mengen phosphoriger Säure und Phosphorsäure (M., K., *B.* **31**, 1054). — Hygroskopische Krystalle. F: 105° (A. W. H.). Verflüchtigt sich z. T. unzersetzt (A. W. H.).

Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther (A. W. H.). Königswasser ist ohne Wirkung auf die Säure (A. W. H.). — $Ag_2CH_4O_3P$. Amorpher Niederschlag (A. W. H.). — $Ba(CH_4O_3P)_2$. Nadeln (aus Wasser + Alkohol). Leicht löslich in Wasser (A. W. H.). — $PbCH_3O_3P$. Niederschlag. Nahezu unlöslich in Wasser (A. W. H.).

Methylphosphinsäure-diäthylester $C_5H_{13}O_3P = CH_3 \cdot PO(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Einw. von Methyljodid auf Triäthylphosphit bei Zimmertemperatur (ARBUSOW, Ж. **38**, 687; *C.* **1906** II, 1640). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{763}: 192—194°. D_0^0: 1,0726; D_0^{23}: 1,0508. Leicht löslich in Wasser.

Methylphosphinsäure-dichlorid $CH_3OCl_2P = CH_3 \cdot POCl_2$. *B.* Aus Methylphosphinsäure mit 2 Mol.-Gew. PCl_5 (A. W. HOFMANN, *B.* **6**, 306). — Krystallinisch. F: 32°. Kp: 163°. — Zerfällt mit Wasser in Methylphosphinsäure und Salzsäure. Reagiert mit Alkohol unter Bildung von Methylphosphinsäure und Äthylchlorid.

Methylphosphinsäure-bis-diäthylamid $C_9H_{23}ON_2P = CH_3 \cdot PO[N(C_2H_5)_2]_2$. *B.* Durch Zers. des Jodmethylats des Phosphorigsäure-äthylester-bis-diäthylamids (S. 130, Zeile 4 v. u.) beim Aufbewahren unter Äther (MICHAELIS, MOTTEK, *A.* **326**, 164). — Farbloses, aromatisch riechendes Öl. Kp_{22}: 145—148°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser.

Methylphosphinsäure-bis-dipropylamid $C_{13}H_{31}ON_2P = CH_3 \cdot PO[N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2]_2$. *B.* Aus dem sehr unbeständigen Jodmethylat des Phosphorigsäure-äthylester-bis-dipropylamids beim Aufbewahren in äther. Lösung (MICHAELIS, *A.* **326**, 165). — Kp_{25}: 176—180°. Löslich in Äther.

Jodmethylat des Phosphorigsäure-jodid-bis-diisobutylamids $C_{17}H_{39}N_2I_2P = CH_3 \cdot P\{N[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2\}_2I_2$ (?) s. bei Phosphorigsäure-monophenylester-bis-diisobutylamid, Syst. No. 519.

Jodmethylat des Phosphorigsäure-tris-dipropylamids $C_{19}H_{45}NIP = CH_3 \cdot P[N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2]_3I$ (?) s. S. 147.

Jodmethylat des Phosphorigsäure-tris-diisobutylamids $C_{25}H_{57}N_3IP = CH_3 \cdot P\{N[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2\}_3I$ (?) s. S. 172, Z. 20 v. u.

2. Äthanphosphinsäure, Äthylphosphinsäure $C_2H_7O_3P = C_2H_5 \cdot PO(OH)_2$. *B.* Aus Äthylphosphin durch Oxydation mit Salpetersäure (A. W. HOFMANN, *B.* **5**, 110). Aus Äthyldichlorphosphin durch Behandlung mit Wasser und Eindampfen mit rauchender Salpetersäure (MICHAELIS, *B.* **13**, 2175). Aus äthylphosphiniger Säure durch Oxydation mit Salpetersäure (GUICHARD, *B.* **32**, 1578). Aus Äthylphosphinsäuredichlorid durch Zers. mit Wasser (G.). Aus Orthoäthylphosphinsäuretetrachlorid mit Wasser (G.). — Hygroskopische Krystalle. F: 44° (A. W. H.). Siedet unzersetzt (A. W. H.). — $Ag_2C_2H_5O_3P$. Gelbes Pulver. Unlöslich (A. W. H.).

Äthylphosphinsäure-diäthylester $C_6H_{15}O_3P = C_2H_5 \cdot PO(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen des Natriumsalzes des Phosphorigsäurediäthylesters mit Äthyljodid (MICHAELIS, BECKER, *B.* **30**, 1006). Aus Äthylphosphinsäuredichlorid und Natriumäthylat (M., B.). — Wasserhelle, nach Äpfeln riechende Flüssigkeit. D^{21}: 1,025; Kp_{760}: 198°; Kp_{20}: 90—95°. — Die wäßr. Lösung reduziert $HgCl_2$ nicht.

Äthylphosphinsäure-dichlorid, „Äthylphosphoroxychlorid", „Äthyloxychlorphosphin", $C_2H_5OCl_2P = C_2H_5 \cdot POCl_2$. *B.* Aus dem Tetrachlorid der Orthoäthylphosphinsäure (s. u.) durch Einwirkung von Wasser (MICHAELIS, *B.* **13**, 2175) oder von SO_2 (M., BECKER, *B.* **30**, 1008; GUICHARD, *B.* **32**, 1577). — Gelbliche Flüssigkeit von scharfem Geruch. Kp: 175° (M.); Kp_{50}: 75—78° (G.). D^{20}: 1,1883 (G.). — Wird von Wasser in Äthylphosphinsäure übergeführt (G.). Gibt mit Natriumäthylat Äthylphosphinsäure-diäthylester (M., B.).

Orthoäthylphosphinsäure-tetrachlorid, „Äthylphosphortetrachlorid", „Äthyltetrachlorphosphin" $C_2H_5Cl_4P = C_2H_5 \cdot PCl_4$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in gekühltes Äthyldichlorphosphin (MICHAELIS, *B.* **13**, 2175; GUICHARD, *B.* **32**, 1576). — Gelbliche, phosphorpentachloridähnliche Masse (G.). — Zerfällt bei ca. 135° unter Bildung von Äthylchlorid, PCl_3 und anderen Produkten (G.; vgl. M.). Zerfließt an der Luft zu Äthylphosphinsäuredichlorid (G.; M.). Bei der Einw. warmen Wassers entsteht Äthylphosphinsäure (G.). Reagiert mit SO_2 unter Bildung von Äthylphosphinsäuredichlorid (M., BECKER, *B.* **30**, 1008).

Äthylthiophosphinsäure-dichlorid, „Äthylsulfochlorphosphin" $C_2H_5Cl_2SP = C_2H_5 \cdot PSCl_2$. *B.* Durch 2—3-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Äthyldichlorphosphin mit 3 Tln. Schwefel auf 120—125° (GUICHARD, *B.* **32**, 1578). — Gelbliche Flüssigkeit von anfangs schwachem, dann stark reizendem Geruch. Kp_{50}: 80—82°. D^{20}: 1,3606. — Sehr beständig gegen Wasser. Wird von Alkalien unter Bildung von äthylthiophosphinsauren Salzen gelöst.

3. Phosphinsäuren $C_3H_9O_3P$.

1. ***Propan-phosphinsäure-(1), Propylphosphinsäure*** $C_3H_9O_3P = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot PO(OH)_2$. *B.* Aus Propylphosphinigsäure (S. 593) mit Salpetersäure (GUICHARD, *B.* **32**, 1578). Aus Propylphosphinsäuredichlorid mit Wasser (G.). — Hygroskopische Schuppen. F: 66°. In Wasser löslich.

Propylphosphinsäure-diäthylester $C_7H_{17}O_3P = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot PO(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Einw. von Propylbromid auf Phosphorigsäuretriäthylester bei ca. 160° (ARBUSOW, Ж. **38**, 687; *C.* **1906** II, 1640). — Flüssig. $Kp_{8,5}$: 86—88°. D_0^0: 1,0467; D_0^{19}: 1,0291.

Propylphosphinsäure-dichlorid, „Propyloxychlorphosphin" $C_3H_7OCl_2P = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot POCl_2$. *B.* Durch Einw. von SO_2 auf das Tetrachlorid der Orthopropylphosphinsäure, erhalten aus Propyldichlorphosphin mit Chlor (GUICHARD, *B.* **32**, 1577). — Flüssig. Kp_{50}: 88—90°. D^{20}: 1,3088.

Propylthiophosphinsäure-dichlorid, „Propylsulfochlorphosphin" $C_3H_7Cl_2SP = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot PSCl_2$. *B.* Aus Propyldichlorphosphin durch Erhitzen mit 3 Tln. Schwefel auf 120—125° (GUICHARD, *B.* **32**, 1578). — Flüssig. Kp_{50}: 95—98°. D^{20}: 1,2854.

2. ***Propan-phosphinsäure-(2), Isopropylphosphinsäure*** $C_3H_9O_3P = (CH_3)_2CH\cdot PO(OH)_2$. *B.* Aus Isopropylphosphin durch Oxydation mit HNO_3 in salzsaurer Lösung (A. W. HOFMANN, *B.* **6**, 304). Aus Isopropylphosphinigsäure mit HNO_3 (G., *B.* **32**, 1578). Aus Isopropylphosphinsäure-dichlorid mit Wasser (G.). — Schuppen. F: 71° (G.).

Isopropylphosphinsäure-dichlorid, „Isopropyloxychlorphosphin" $C_3H_7OCl_2P = (CH_3)_2CH\cdot POCl_2$. *B.* Durch Einw. von SO_2 auf das Tetrachlorid der Orthoisopropylphosphinsäure, erhalten aus Isopropyldichlorphosphin mit Chlor (GUICHARD, *B.* **32**, 1577). — Flüssig. Kp_{50}: 82—84°. D^{20}: 1,3018.

4. Methylpropan-phosphinsäure-(1), Isobutylphosphinsäure $C_4H_{11}O_3P = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot PO(OH)_2$.

B. Aus Isobutylphosphin durch Oxydation mit Salpetersäure (A. W. HOFMANN, *B.* **6**, 304). Aus Isobutylphosphinigsäure mit Salpetersäure (GUICHARD, *B.* **32**, 1578). Aus Isobutylphosphinsäuredichlorid mit Wasser (G.). — Schuppen. F: 124° (G.). — $Ag_2C_4H_9O_3P$. Amorpher Niederschlag (A. W. H.).

Isobutylphosphinsäure-dichlorid, „Isobutyloxychlorphosphin" $C_4H_9OCl_2P = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot POCl_2$. *B.* Durch Einw. von SO_2 auf das Tetrachlorid der Orthoisobutylphosphinsäure, erhalten aus Isobutyldichlorphosphin mit Chlor (GUICHARD, *B.* **32**, 1577). — Flüssig. Kp_{50}: 104—108°. D: 1,2333.

Isobutylthiophosphinsäure-dichlorid, „Isobutylsulfochlorphosphin" $C_4H_9Cl_2SP = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot PSCl_2$. *B.* Aus Isobutyldichlorphosphin durch Erhitzen mit 3 Tln. Schwefel auf 120—125° (GUICHARD, *B.* **32**, 1578). — Flüssig. Kp_{50}: 110—113°. D^{20}: 1,2515.

5. Isoamylphosphinsäure $C_5H_{13}O_3P = C_5H_{11}\cdot PO(OH)_2$.

B. Aus Isoamylphosphin durch Oxydation mit Salpetersäure (A. W. HOFMANN, *B.* **6**, 305). Durch Erhitzen von Isoamylphosphinigsäure auf 60—135°, neben Isoamylphosphin (GUICHARD, *B.* **32**, 1575). Durch Einw. von Wasser auf Isoamylphosphinsäuredichlorid (G., *B.* **32**, 1578). — Blättchen. F: 160° (A. W. H.), 166° (G.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem und in Alkohol (A. W. H.). — $Ag_2C_5H_{11}O_3P$. Amorph (A. W. H.).

Isoamylphosphinsäure-anhydrid, „Phosphinopentan" $C_5H_{11}O_2P = C_5H_{11}\cdot PO_2$. *B.* Durch Kochen von Isoamylphosphinsäuredichlorid mit Isoamylphosphinsäure in Petroläther (G., *B.* **32**, 1580). — Krystalle. F: 122°. Leicht löslich in Benzol, wenig in Petroläther.

Isoamylphosphinsäure-dichlorid, „Isoamyloxychlorphosphin" $C_5H_{11}OCl_2P = C_5H_{11}\cdot POCl_2$. *B.* Durch Einw. von SO_2 auf das Tetrachlorid der Orthoisoamylphosphinsäure, erhalten aus Isoamyldichlorphosphin mit Chlor (GUICHARD, *B.* **32**, 1577). — Flüssig. Kp_{55}: 122—125°. D^{20}: 1,1883.

Isoamylthiophosphinsäure-O.O'-diäthylester $C_9H_{21}O_2SP = C_5H_{11}\cdot PS(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. alkoh. Natriumäthylatlösung auf Isoamylthiophosphinsäuredichlorid (GUICHARD, *B.* **32**, 1581). — Hellgelbe Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch. Siedet bei 250—255° nicht ganz unzersetzt. D^{20}: 0,9848.

Isoamylthiophosphinsäure-dichlorid, „Isoamylsulfochlorphosphin" $C_5H_{11}Cl_2SP = C_5H_{11}\cdot PSCl_2$. *B.* Aus Isoamyldichlorphosphin durch Erhitzen mit Schwefel (GUICHARD, *B.* **32**, 1578). — Flüssig. Kp_{50}: 130—132°. D^{20}: 1,1771.

6. **Heptan-phosphinsäure-(1), n-Heptyl-phosphinsäure** $C_7H_{17}O_3P = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_2 \cdot PO(OH)_2$. *B.* Durch Erhitzen von α-Oxy-n-heptyl-phosphinsäure (Bd. I, S. 699) mit 10 Tln. rauchender Jodwasserstoffsäure auf 200° (FOSSEK, *M.* 7, 29). — F: 106°. Quillt in wenig Wasser zu einer Gallerte auf. Löslich in Alkohol, Äther, Petroläther.

B. Phosphinsäuren der Oxy-Verbindungen.

(Verbindungen, die zugleich Alkohole und Phosphinsäuren sind.)

Oxyalkylphosphinsäuren $R \cdot CH(OH) \cdot PO(OH)_2$ bezw. $(R)(R')C(OH) \cdot PO(OH)_2$ sind bei den entsprechenden Oxoverbindungen $R \cdot CHO$ bezw. $(R)(R')CO$ eingeordnet, z. B. Oxyisopropyl-phosphinsäure $(CH_3)_2C(OH) \cdot PO(OH)_2$ unter den Derivaten des Acetons, Bd. I, S. 652—653.

C. Phosphinsäure einer Oxo-Verbindung.

(Verbindung, die zugleich Keton und Phosphinsäure ist.)

Phosphinsäure des 2-Methyl-pentanons-(4) $C_6H_{12}O = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$.

2-Methyl-pentanon-(4)-phosphinsäure-(3), β-Oxo-δ-methyl-pentan-γ-phosphinsäure, [α-Isopropyl-acetonyl]-phosphinsäure, „Diacetonphosphinsäure" $C_6H_{13}O_4P = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot PO(OH)_2$. *B.* Beim Übergießen von Diacetonphosphorchlorür (Bd. I, S. 648) mit Wasser (MICHAELIS, *B.* 17, 1274; 18, 902). — Feine Nadeln mit $1 H_2O$ (aus Wasser). F: 63—64°. Wird bei 100—110° wasserfrei. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas schwerer in Äther. — Wird von rauchender Salpetersäure zu Propan-β-carbonsäure-α-phosphinsäure $CH_3 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot PO(OH)_2$ oxydiert. Beim Erwärmen mit Bromwasser wird aller Phosphor abgespalten. — $NH_4C_6H_{12}O_4P$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $(NH_4)_2C_6H_{11}O_4P + NH_4C_6H_{12}O_4P + 2 H_2O$. Niederschlag. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $KC_6H_{12}O_4P + C_6H_{13}O_4P$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $KC_6H_{12}O_4P$. Zerfließliches Gummi. Sehr leicht löslich in Alkohol. — $Ag_2C_6H_{11}O_4P$. Niederschlag. — $MgC_6H_{11}O_4P + 6 H_2O$. Blättchen. In heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem. — $Ba(C_6H_{12}O_4P)_2 + 2 H_2O$. Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $BaC_6H_{11}O_4P + 4^1/_2 H_2O$. — $BaC_6H_{11}O_4P + 6 H_2O$. Tafeln. Rhombisch-bipyramidal (ARZRUNI, *B.* 18, 904; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 452). Wird erst bei 170° wasserfrei. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem. — $PbC_6H_{11}O_4P$. Niederschlag. — $2 PbC_6H_{11}O_4P + PbO$. Pulver.

Oxim $C_6H_{14}O_4NP = (CH_3)_2CH \cdot CH[C(:N \cdot OH) \cdot CH_3] \cdot PO(OH)_2$. *B.* Bei 6-stdg. Kochen einer wäßr. Lösung von „Diacetonphosphinsäure" mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und $^1/_2$ Mol.-Gew. Na_2CO_3 (MICHAELIS, *B.* 18, 906). — Krystalle (aus Wasser). F: 169—170° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, Alkohol, etwas schwerer in Äther.

D. Phosphinsäure einer Carbonsäure.

(Verbindung, die zugleich Carbonsäure und Phosphinsäure ist.)

Phosphinsäure der Methylpropansäure $C_4H_8O_2 = HO_2C \cdot CH(CH_3)_2$.

Methylpropansäure-phosphinsäure-(3), Propan-β-carbonsäure-α-phosphinsäure $C_4H_9O_5P = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot PO(OH)_2$. *B.* Beim Erwärmen von „Diacetonphosphinsäure" mit rauchender Salpetersäure; man reinigt die Säure mittels ihres Bariumsalzes

(MICHAELIS, *B.* **18**, 906). — Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — $Ag_3C_4H_6O_5P$. Krystallinischer Niederschlag. — $Ba_3(C_4H_6O_5P)_2$ (bei 180°). Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser und noch schwerer in heißem.

5. Phosphoranalogon eines Hydrazins.

Als Bis-dimethylphosphor $(CH_3)_2P \cdot P(CH_3)_2$ ist vielleicht der

Dimethylphosphor $(C_2H_6P)_x$ aufzufassen. *B.* Neben Trimethylphosphin beim Überleiten von Methylchlorid über erhitztes Phosphorcalcium (THÉNARD, *Berzelius' Jahresber.* **26**, 598; *J.* **1847/48**, 645). Aus Phosphornatrium und Methyljodid (A. W. HOFMANN, CAHOURS, *A.* **104**, 4). — Übelriechende Flüssigkeit. Kp: 250°; entzündet sich an der Luft; unlöslich in Wasser (T.). — Geht durch Oxydation in eine Säure über (T.). Mit Salzsäure tritt zunächst Verbindung und dann Zers. zu Trimethylphosphoniumchlorid und der Verbindung $C_2H_6P_4 = (CH_3)_2P_4$ (gelbes geruchloses Pulver) ein (T.).

XX. C-Arsen-Verbindungen.

1. Arsine.

(Verbindungen vom Typus $R \cdot AsH_2$.)

A. Monoarsine.

1. Monoarsine $C_nH_{2n+3}As$.

1. Arsinomethan, Methylarsin $CH_5As = CH_3 \cdot AsH_2$. *B.* Durch Reduktion von methylarsinsaurem Natrium mit amalgamiertem Zinkstaub in alkoh.-salzsaurer Lösung in einem völlig aus Glas bestehenden, mit Wasserstoff gefüllten Apparat (PALMER, DEHN, *B.* **34**, 3595). Entsteht auch durch Reduktion von Methyldichlorarsin (S. 601) (P., D.; vgl. D., *Am.* **33**, 117). — Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Kp_{760}: $+2^0$; Kp_{1140}: $+17^0$ (P., D.). Bildet an der Luft dicke Nebel (P., D.). In jedem Verhältnis in Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff löslich; 1 Million Tle. Wasser lösen 85 Tle. (D., *Am.* **33**, 122). — Zersetzt sich bei 3-stdg. Erhitzen auf 310° unter Bildung von Methan, Wasserstoff und Arsen (D., *Am.* **40**, 117). Vereinigt sich mit Sauerstoff zu Methylarsenmonoxyd (S. 610) oder Methylarsinsäure (S. 613) (P., D., *B.* **34**, 3597; D., *Am.* **33**, 124). Methylarsinsäure entsteht auch bei der Oxydation mit Salpetersäure, Silbernitratlösung oder wäßr. Jodlösung (D., *Am.* **33**, 125). Beim Einleiten von Methylarsin in eine Lösung von Brom in CS_2 entsteht Arsentribromid (D., *Am.* **33**, 126). Mit alkoh. Jodlösung bildet sich Methylarsendijodid (S. 601) (P., D., *B.* **34**, 3598; D., *Am.* **33**, 126). Methylarsin besitzt bei gewöhnlicher Temp. gegenüber Chlorwasserstoff kaum merkliches Salzbildungsvermögen (D., *Am.* **33**, 126). Einw. von HI bei 100°: D., WILLIAMS, *Am.* **40**, 107. Beim Erhitzen von Methylarsin mit überschüssigem Methyljodid auf 110° entsteht Tetramethylarsoniumjodid (D., *Am.* **33**, 129). Bei der Reaktion zwischen Propyljodid und gasförmigem Methylarsin bei 100° erfolgt partiell Bildung von Methylpropylarsoniumjodid (D., WILLIAMS, *Am.* **40**, 107). Bei der Reaktion zwischen Methylarsenoxyd und Methylarsin entsteht eine rote Verbindung (D., W., *Am.* **40**, 108). — Methylarsin riecht unangenehm und durchdringend, ähnlich dem Kakodyl; es ist sehr giftig (D., *Am.* **33**, 122).

Dimethylarsin, Kakodylwasserstoff $C_2H_7As = (CH_3)_2AsH$. *B.* Beim Eintragen von Kakodylchlorid (S. 607) in ein Gemenge aus platiniertem Zink, Alkohol und Salzsäure (PALMER, *B.* **27**, 1378). Durch Reduktion von rohem Kakodyloxyd (Gemisch von Kakodyl und Kakodyloxyd) mit platiniertem Zink und Salzsäure in alkoh. Lösung (DEHN, WILCOX, *Am.* **35**, 3). — Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die sich an der Luft oberhalb 10°, aber nicht unterhalb 0° entzündet (D., W.). Kp_{747}: 35,6°; Kp unter 1,74 Atm. Druck: 55°; D_{29}: 1,213 (D., W.). Mit Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol in jedem Verhältnis mischbar (D., W.). — Dimethylarsin zersetzt sich beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 335° unter Bildung eines brennbaren Gases und einer schwarzen metallisch aussehenden Verbindung $(CH_3As)_x$ (D., W., *Am.* **35**, 8). Bei der Einw. von Sauerstoff auf Dimethylarsin können entstehen: eine rote Verbindung, eine schwarze Verbindung $(CH_3As)_x$, metallisches Arsen, Arsentrioxyd, Kakodyl, Kakodyloxyd, Kakodylsäure, Äthan und CO_2 (D., W., *Am.* **35**, 10). Dimethylarsin wird von den Oxyden des Stickstoffs oxydiert zu Kakodyl, Kakodyloxyd oder Kakodylsäure (D., W., *Am.* **35**, 25). Dimethylarsin fällt aus Silbernitratlösung

Silber aus (PALMER, *B.* **27**, 1379). Verhalten zu anderen Oxydationsmitteln: D., W., *Am.* **35**, 28. Reagiert mit Chlor unter Bildung von Methyldichlorarsin (S. 601) (D., W., *Am.* **35**, 16). Mit Brom entstehen $(CH_3)_2AsBr$ (Kakodylbromid) und $(CH_3)_2AsBr + HBr$ (S. 607) (D., W., *Am.* **35**, 14). Dimethylarsin addiert bei -10^0 1 Mol.-Gew. HBr; das Additionsprodukt zersetzt sich oberhalb -10^0 in Kakodylbromid und Wasserstoff; dieselben Produkte entstehen beim Erhitzen mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. 45%iger Bromwasserstoffsäure auf 125⁰; das Verhalten gegen HI ist ähnlich (D., W., *Am.* **35**, 22). Bei der Einw. von Schwefel auf Dimethylarsin können entstehen: Kakodylsulfid (S. 608), Kakodyldisulfid (S. 609) und Trimethylarsinsulfid (S. 609) (D., W., *Am.* **35**, 36). Dimethylarsin reagiert mit flüssigem Schwefeldioxyd lebhaft unter Bildung von Kakodyldisulfid, Methylarsensulfid, Trimethylarsinsulfid und Kakodylsäure (D., W., *Am.* **35**, 38). Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf Dimethylarsin entstehen Dimethylarsinsulfat, Kakodylsäure und Kakodylsulfid (D., W., *Am.* **35**, 24). Die Einw. von Arsentrioxyd auf Dimethylarsin liefert ein rotbraunes Produkt $(CH_3As)_x$; bei der Einw. von Arsentrichlorid entsteht $(CH_3As)_x$ neben Kakodylchlorid (D., *Am.* **40**, 126). Dimethylarsin vereinigt sich mit Acetyljodid zu einem Additionsprodukt, das unter Bildung von Kakodyljodid und Acetaldehyd zerfällt (D., *Am.* **40**, 124). Reagiert mit Chlorameisensäureester unter Bildung von Kakodylchlorid (D., *Am.* **40**, 125). — $2C_2H_7As + H_2SO_4$. *B.* Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf Dimethylarsin (D., W., *Am.* **35**, 24). Prismatische Krystalle. Zersetzt sich langsam an der Luft, schnell in Berührung mit Wasser.

Trimethylarsin $C_3H_9As = (CH_3)_3As$. *B.* Aus $AsCl_3$ und Zinkdimethyl (CAHOURS, A. W. HOFMANN, *C. r.* **41**, 834; *J.* **1855**, 538). In kleiner Menge aus Methyljodid und Arsennatrium (CAHOURS, RICHE, *A.* **92**, 361). Bei der Destillation von Tetramethylarsoniumjodid oder seinen Doppelsalzen mit Ätzkali (CAHOURS, *A.* **112**, 230; **122**, 204). Aus Kakodyl bei 2-stdg. Erhitzen auf 340⁰ (DEHN, WILLIAMS, *Am.* **40**, 120). — *Darst.* Zu einer äther. Lösung von Methylmagnesiumjodid (aus 12,2 g Mg, 71 g Methyljodid und 200—300 ccm Äther) fügt man bei -20^0 eine Lösung von 50 g Arsentribromid in 100 ccm Äther langsam hinzu, worauf man das Reaktionsgemisch im Kohlendioxyd-Strom aus dem Wasserbade destilliert; Ausbeute über 70% (HIBBERT, *B.* **39**, 161). — Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit. Kp: ca. 70⁰ (C., *A.* **122**, 338). — Absorbiert an trockner Luft allmählich Sauerstoff unter Bildung von Trimethylarsinoxyd (C., *A.* **112**, 230; *A.* **122**, 205). Verbindet sich auch direkt mit Schwefel, Chlor, Brom und Jod (C., *A.* **112**, 231). Destilliert man Gemische von Trimethylarsin mit 1, 2 oder 3 Mol.-Gew. Jod, so werden 1 bezw. 2 bezw. 3 Methylgruppen durch Jod ersetzt und die Verbindungen $(CH_3)_2AsI$, $CH_3 \cdot AsI_2$ bezw. AsI_3 erhalten (C., *A.* **122**, 218). Mit Methyljodid verbindet sich Trimethylarsin leicht und bildet Tetramethylarsoniumjodid (C., *A.* **122**, 197). — Sehr giftig (HIBBERT). — $2\,C_3H_9As + HgCl_2$. Weiße Blättchen (aus Wasser) (D., W.).

Trimethylarsinoxyd $C_3H_9OAs = (CH_3)_3AsO$ s. S. 608.

Trimethylarsindibromid $C_3H_9Br_2As = (CH_3)_3AsBr_2$ s. S. 608.

Tetramethylarsoniumhydroxyd $C_4H_{13}OAs = (CH_3)_4As \cdot OH$. *B.* Eine Doppelverbindung des Jodids mit AsI_3 erhält man beim Erhitzen von gepulvertem gewöhnlichem Arsen mit Methyljodid auf 160—200⁰ (CAHOURS, *A.* **122**, 198; vgl. BÜRGI, *A. Pth.* **56**, 101). Schon bei gewöhnlicher Temp. oder auf dem Wasserbade entsteht das Jodid durch Einw. von Methyljodid auf gefälltes Arsen, neben Methylarsendijodid (als Hauptprodukt), Arsentrijodid und etwas Kakodyljodid (AUGER, *C. r.* **145**, 809). Das Jodid entsteht ferner neben wenig Kakodyl und Trimethylarsin bei der Einw. von CH_3I auf Arsennatrium (CAHOURS, RICHE, *A.* **92**, 361). Doppelverbindungen des Jodids mit den entsprechenden Metalljodiden werden erhalten durch Erhitzen von CH_3I mit Arsenquecksilber auf 180⁰ (MANNHEIM, *A.* **341**, 215; vgl. PARTHEIL, AMORT, GRONOVER, *Ar.* **237**, 137), mit Arsenzink auf 160—170⁰ oder mit Arsencadmium auf 170—180⁰ (C., *A.* **122**, 199, 200). Tetramethylarsoniumjodid kann auch durch 8-stdg. Erhitzen von Methylarsin mit überschüssigem CH_3I in einer CO_2-Atmosphäre auf 110⁰ erhalten werden (DEHN, *Am.* **33**, 129). Neben Kakodyljodid entsteht es aus Kakodyl und CH_3I unter lebhafter Erwärmung: $(CH_3)_2As \cdot As(CH_3)_2 + 2CH_3I = (CH_3)_4AsI + (CH_3)_2AsI$ (C., *A.* **122**, 207). Man kocht eine konz. wäßr. Lösung von Kakodylsäure und überschüssigem Natriumhypophosphit mit CH_3I und etwas Salzsäure etwa einen Tag im CO_2-Strom (AUGER, *C. r.* **142**, 1153). Behandelt man die Doppelverbindungen des Jodids mit AsI_3, ZnI_2 und CdI_2 mit heißer konz. Kalilauge, so bleibt das Jodid ungelöst zurück (C., *A.* **122**, 198). Die freie Base $(CH_3)_4As \cdot OH$ erhält man aus dem Jodid oder seiner Doppelverbindung mit HgI_2 durch Behandlung mit feuchtem Silberoxyd (C., R., *A.* **92**, 361; MA., *A.* **341**, 211).

Zerfließliche Tafeln. Reagiert stark alkalisch (CAHOURS, RICHE, *A.* **92**, 361). Elektrische Leitfähigkeit: BREDIG, *Ph. Ch.* **13**, 301. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **9**, 84. Das Jodid sowie die Doppelsalze mit AsI_3, ZnI_2 und CdI_2 liefern bei der Destillation mit festem Kali Trimethylarsin (C., *A.* **122**, 199, 200). Physiologische Wirkung des Jodids: BÜRGI, *A. Pth.* **56**, 101. — Salze $(CH_3)_4As \cdot Ac$ (C., R., *A.* **92**, 362). — $C_4H_{12}As \cdot Br$. Sehr

zerfließliche Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol (C., *A.* **122**, 208). — $C_4H_{12}As\cdot I$. Tafeln oder Würfel. Färbt sich im Licht langsam rotbraun (Bü., *A. Pth.* **56**, 103). Leicht löslich in Wasser (Bü.; Ma., *A.* **341**, 196); die Lösung ist ziemlich beständig (Bü.). Löslich in Alkohol; unlöslich in Äther (Bü.; Ma.) und Chloroform (Bü.). Zersetzt sich bei 170—180° (Ma.). Fällung durch die Alkaloidreagenzien: Bü. Verbindet sich mit Jod zu $C_4H_{12}As\cdot I + I_2$ (C., *A.* **116**, 365; *A.* **122**, 214). — $C_4H_{12}As\cdot I + I_2$. Metallglänzende braune Prismen. Schwer löslich. Zersetzt sich beim Erhitzen in Methyljodid und Kakodyljodid (C., *A.* **116**, 366; **122**, 215). — $(C_4H_{12}As)_2SO_4$. Zerfließliche Krystalle (C., R., *A.* **92**, 362). — $C_4H_{12}As\cdot NO_3$. Zerfließliche Krystalle (C., R.). — $C_4H_{12}As\cdot Cl + AuCl_3$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt oberhalb 233°; sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Alkohol, unlöslich in Äther (Ma., *A.* **341**, 198). — $2C_4H_{12}As\cdot I + ZnI_2$. Schwach gelbliche Krystalle (C., *A.* **122**, 199). — $2C_4H_{12}As\cdot I + CdI_2$. Schwach gelbliche prismatische Nadeln (C., *A.* **122**, 200). — $C_4H_{12}As\cdot Cl + HgCl_2$. Weiße Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unscharf bei 175—176°. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser (Ma.). — $C_4H_{12}As\cdot I + HgI_2$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 184°. Sehr leicht löslich in Aceton, sehr wenig in kaltem, leichter in siedendem Alkohol, sehr wenig in Wasser, unlöslich in Äther (Ma.). — $C_4H_{12}As\cdot I + AsI_3$. Rötliche Nadeln (aus Alkohol). Unzersetzt flüchtig. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol (C., *A.* **122**, 198). — $2C_4H_{12}As\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle aus Alkohol). Zersetzt sich bei 250—260°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (Ma.).

Kakodylchlorid $C_2H_6ClAs = (CH_3)_2AsCl$ und analoge Kakodylsalze s. S. 607 f.

As.As-Dichlor-methylarsin, Methyldichlorarsin, Methylarsendichlorid $CH_3Cl_2As = CH_3\cdot AsCl_2$. *B.* Durch Erwärmen von Kakodyltrichlorid auf 40—50° (Baeyer, *A.* **107**, 269). Entsteht unter Feuererscheinung bei der Einw. von Chlor auf Dimethylarsin (Dehn, Wilcox, *Am.* **35**, 16). Durch Überleiten von Chlorwasserstoff über Kakodylsäure (B., *A.* **107**, 272). Durch vorsichtiges Eintragen von Methylarsinsäure in gut gekühltes Phosphortrichlorid (Auger, *C. r.* **142**, 1152). — Schwere, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Kp: 133° (B.). Ziemlich löslich in Wasser (B.). — Raucht nicht an der Luft und wird von Wasser nicht zersetzt (B.). Absorbiert bei —10° Chlor unter Bildung von krystallisiertem Methylarsentetrachlorid $CH_3\cdot AsCl_4$, das aber schon bei 0° in CH_3Cl und $AsCl_3$ zerfällt (B.). H_2S erzeugt aus dem Dichlorid Methylarsenmonosulfid (B., *A.* **107**, 279). — Greift die Schleimhäute äußerst heftig an und bewirkt Schwellung des Gesichts (B., *A.* **107**, 272).

As.As-Dijod-methylarsin, Methyldijodarsin, Methylarsendijodid $CH_3I_2As = CH_3\cdot AsI_2$. *B.* Durch Zusatz von überschüssiger Jodwasserstoffsäure zu einer alkoh. Lösung von Methylarsenmonoxyd (Baeyer, *A.* **107**, 285). Bei der Reduktion von Methylarsentetrajodid (erhalten aus methylarsinsaurem Natrium und konz. Jodwasserstoffsäure) (S. 613, Z. 8 v. u.) durch SO_2 (Klinger, Kreutz, *A.* **249**, 152). Beim Einleiten von Methylarsin in eine alkoh. Jodlösung (Palmer, Dehn, *B.* **34**, 3598; Dehn, *Am.* **33**, 126). Als Hauptprodukt bei der Einw. von CH_3I auf gefälltes Arsen bei gewöhnlicher oder Wasserbad-Temperatur (Auger, *C. r.* **145**, 809). Man versetzt ein Gemisch von 200 g methylarsinsaurem Natrium, 250 g Kaliumjodid und 500 g Wasser mit 150 g Salzsäure und sättigt es in der Kälte mit SO_2 (A., *C. r.* **142**, 1151). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 25° (Ba.). Verflüchtigt sich oberhalb 200° unzersetzt (Ba.). Etwas löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und CS_2 (Ba.). — Wird durch Jod zu Methylarsinsäure oxydiert (Bougault, *C.* **1907** II, 1359). Liefert beim Kochen mit trockner Soda in Gegenwart von Benzol Methylarsenmonoxyd (A., *C. r.* **142**, 1152). Wird durch H_2S in Methylarsenmonosulfid verwandelt (Ba.).

2. Arsinoäthan, Äthylarsin $C_2H_7As = C_2H_5\cdot AsH_2$. *B.* Durch Reduktion von äthylarsinsaurem Magnesium mit amalgamiertem Zinkstaub und alkoh. Salzsäure (Dehn, *Am.* **33**, 143). — Flüssig. Kp: 36°; D^{22}: 1,217; 1 Million Tle. Wasser lösen bei 19° 126 Tle. (D., *Am.* **33**, 143). — Zersetzt sich bei 3-stdg. Erhitzen auf 235° unter Bildung von Triäthylarsin, Äthan, Arsen und Wasserstoff (D., *Am.* **40**, 118). Wird durch trockne Luft zu Äthylarsenmonoxyd, durch Salpetersäure und durch Silbernitrat zu Äthylarsinsäure oxydiert (D., *Am.* **33**, 144). Bei der Einw. von Brom in Äther entsteht Äthyldibromarsin (S. 603) (D., Williams, *Am.* **40**, 108). $SnCl_4$, $HgCl_2$, $AsCl_3$ und $SbCl_3$ wirken unter Bildung von Äthyldichlorarsin ein (D., W.). Wird von Salzsäure (D: 1,2) bei 2-stdg. Erhitzen auf 70° nicht verändert (D., W.). Mit konz. Schwefelsäure bildet sich bei gewöhnlicher Temp. ein krystallinisches Sulfat, wahrscheinlich $2C_2H_7As + H_2SO_4$ (D., *Am.* **33**, 144). Schwefel löst sich in Äthylarsin unter Bildung von Äthylarsenmonosulfid (D., W.). Beim Erhitzen von Äthylarsin mit überschüssigem Äthyljodid auf 110° entsteht Tetraäthylarsoniumjodid (D., *Am.* **33**, 145); Propyljodid und Isopropyljodid reagieren in gleicher Weise (D., W., *Am.* **40**, 112, 113). Beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol auf 120° entsteht Triäthylarsinsulfid (D., *Am.* **33**, 146). — Äthylarsin riecht äußerst unangenehm und durchdringend und ist sehr giftig (D.).

Dimethyläthylarsin $C_4H_{11}As = C_2H_5 \cdot As(CH_3)_2$. *B.* Aus Kakodyljodid und Zinkdiäthyl (CAHOURS, *A.* **122**, 219). — Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von zugleich ekelerregendem und ätherartigem Geruch.

Trimethyläthylarsoniumjodid $C_5H_{14}IAs = C_2H_5 \cdot As(CH_3)_3I$. *B.* Beim Erhitzen von Äthylarsin mit überschüssigem Methyljodid in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre (DEHN, *Am.* **33**, 145). — Nadeln (aus Alkohol). Beginnt bei 300° zu erweichen und sintert bei 320° stark. Löslich in Wasser, Chloroform und heißem Alkohol; unlöslich in Äther.

Diäthylarsin $C_4H_{11}As = (C_2H_5)_2AsH$. *B.* Scheint der giftige, arsenhaltige Bestandteil des durch sog. „Arsenpilze" aus Arsensalzen entwickelten Gases zu sein (BIGINELLI, *R. A. L.* [5] **9** II, 210).

Verbindung $C_4H_{11}As + 2HgCl_2$ (?). *B.* Beim Durchleiten des von Arsenpilzen aus Arsensalzen entwickelten Gases durch salzsaure Mercurichloridlösung (B., *R. A. L.* [5] **9** II, 212). Farblose Krystalle. Triklin-pinakoidal (TACCONI; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 45). Erweicht bei 239—240°, zersetzt sich bei 255—256°. Sublimierbar. Wird durch längere Einw. von warmem Wasser, verdünnten Säuren oder Alkalien zersetzt. — Verbindung $C_4H_{11}As + 2HgNO_3$ (?). *B.* Beim Durchleiten des von Arsenpilzen entwickelten Gases durch Mercurinitratlösung unter Reduktion des letzteren (B., *R. A. L.* [5] **9** II, 246). Amorphes gelbes Pulver. Unschmelzbar und unlölich. Wird von siedendem Wasser nicht zersetzt.

Verbindung $C_8H_{22}OI_2As_2 = O[AsH(C_2H_5)_2I]_2$ (?). *B.* Man läßt bei Gegenwart von wenig Wasser und von viel Äther festes Alkali auf die Quecksilberchloridverbindung des Diäthylarsins einwirken und behandelt die filtrierte Flüssigkeit sogleich mit einer äther. Jodlösung (BIGINELLI, *R. A. L.* [5] **9** II, 244). — Hygroskopische gelbe Nadeln. F: 102°. Schwer löslich in Alkohol, sehr wenig in Äther.

Verbindung $C_8H_{22}O_5SAs_2 = O[AsH(C_2H_5)_2]SO_4$ (?). *B.* Man behandelt das in absol. Alkohol gelöste entsprechende Jodid (s. o.) mit überschüssigem Silbersulfat, filtriert und verdampft den Alkohol im Vakuum (BIGINELLI, *R. A. L.* [5] **9** II, 244). — Hygroskopische Krystalle. F: ca. 210°.

Verbindung $C_8H_{24}O_3As_2 + KNO_3 = O[AsH(C_2H_5)_2(OH)]_2 + KNO_3$ (?). *B.* Aus der Verbindung $O[AsH(C_2H_5)_2I]_2$ (?) in salpetersaurer Lösung durch Behandlung mit Kaliumpermanganat (BIGINELLI, *R. A. L.* [5] **9** II, 245). — Etwas hygroskopische, nadelförmige Krystalle (aus Alkohol). F: 129—131°. Reagiert sauer und zersetzt Carbonate.

Verbindung $C_8H_{22}OAs_2 + 4HgCl_2 = (C_2H_5)_2HAs \cdot O \cdot AsH(C_2H_5)_2 + 4HgCl_2$ (?) (die beiden As-Atome durch eine Bindung verbunden). *B.* Bei der Einw. von siedendem Wasser auf die Quecksilberchloridverbindung des Diäthylarsins, neben einer schwer löslichen Verbindung, die bei 250—251° unter Zers. schmilzt (BIGINELLI, *R. A. L.* [5] **9** II, 242). — Glänzende Schuppen. Zersetzt sich bei ca. 290°. Löslich in Wasser.

Methyldiäthylarsin $C_5H_{13}As = (C_2H_5)_2As \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyldijodarsin und Zinkdiäthyl (CAHOURS, *A.* **122**, 220). — Flüssig. Sehr flüchtig. Schwerer als Wasser. — Vereinigt sich direkt mit Chlor, Brom und Jod. Riecht sehr unangenehm.

Dimethyldiäthylarsoniumhydroxyd $C_6H_{17}OAs = (C_2H_5)_2As(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht leicht bei der Einw. von Äthyljodid auf Kakodyl (CAHOURS, RICHE, *A.* **92**, 362; C., *A.* **122**, 209). Ebenso, aber langsamer entsteht das Bromid aus Äthylbromid und Kakodyl. — Salze. $C_6H_{16}As \cdot Cl$. Sehr zerfließliche Nadeln (C., R.; C.). — $C_6H_{16}As \cdot Br$ (C., R.; C.). — $C_6H_{16}As \cdot I$. Prismen (aus Alkohol) (C., R.; C.). — $C_6H_{16}As \cdot I + I_2$. Braune metallglänzende Prismen (aus Alkohol). Schwer löslich in kaltem Alkohol (C.). — $(C_6H_{16}As)_2SO_4$. Oktaeder. Löslich in Wasser und Alkohol (C., R.; C.). — $C_6H_{16}As \cdot NO_3$. Zerfließliche Körner (C., R.; C.). — $2C_6H_{16}As \cdot Cl + PtCl_4$. Orangerote Nadeln (aus 50%igem Alkohol) (C.).

Triäthylarsin $C_6H_{15}As = (C_2H_5)_3As$. *B.* Neben $[(C_2H_5)_2As]_2$ bei der Einw. von Äthyljodid auf Arsennatrium (LANDOLT, *A.* **89**, 306, 322). Bei der Destillation von Tetraäthylarsoniumjodid mit festem Ätzkali (CAHOURS, *A.* **122**, 202). Aus Arsentrichlorid und Zinkdiäthyl (A. W. HOFMANN, *A.* **103**, 357). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedet unter 736 mm nicht ganz unzersetzt bei 140° (L.). $D^{16,7}$: 1,151 (L.). Raucht an der Luft, entzündet sich aber erst beim Erwärmen (L.). Unlöslich im Wasser, mischbar mit Alkohol und Äther (L.). — Zersetzt sich bei 3-stdg. Erhitzen auf 265° teilweise unter Bildung von $(C_2H_5As)_4$ (?) und Butan (DEHN, WILLIAMS, *Am.* **40**, 119). Läßt man eine äther. Lösung von Triäthylarsin langsam an der Luft verdunsten, so bleibt Triäthylarsinoxyd zurück (L.). Beim Kochen der äther. Lösung mit Schwefel entsteht Triäthylarsinsulfid (L.). Triäthylarsin addiert in Äther 2 At.-Gew. Jod (L.). Reduziert Silbernitratlösung nicht (L.). — $C_6H_{15}As + AuCl$. *B.* Aus Goldchlorid und Triäthylarsin in Alkohol (CAHOURS, GAL, *C. r.* **71**, 213; *J.* **1870**, 812). Farblose Prismen. — $2C_6H_{15}As + PtCl_2$. *B.* Entsteht in zwei isomeren Formen aus Triäthylarsin und $PtCl_4$ in wäßr. Alkohol: einer schwefelgelben, die sich in Alkohol und Äther löst, und einer blaßgelben, die sich in Alkohol löst, in Äther aber

nicht löst (C., G., *C. r.* **71**, 210; *J.* **1870**, 812). — $4C_6H_{15}As + PtCl_2$. *B.* Aus $2C_6H_{15}As + PtCl_2$ und Triäthylarsin (C., G.). — $2C_6H_{15}As + PdCl_2$. Gelbe Prismen (C., G.).

Triäthylarsinoxyd $C_6H_{15}OAs = (C_2H_5)_3AsO$ s. S. 609.]

Triäthylarsindihalogenide $C_6H_{15}Hlg_2As = (C_2H_5)_3AsHlg_2$ s. S. 609.

Methyltriäthylarsoniumjodid $C_7H_{18}IAs = (C_2H_5)_3As(CH_3)I$. *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen von Methylarsin mit Äthyljodid in Kohlendioxyd-Atmosphäre auf 110° (DEHN, *Am.* **33**, 129). — Krystalle.

Tetraäthylarsoniumhydroxyd $C_8H_{21}OAs = (C_2H_5)_4As \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht zu 16 % bei eintägiger Einw. von Äthyljodid auf gefälltes Arsen bei 100°, neben 60 % Äthyldijodarsin und 16 % Arsentrijodid (AUGER, *C. r.* **145**, 809). Erhitzt man gewöhnliches Arsen mit Äthyljodid auf 180°, so entsteht die Doppelverbindung $C_8H_{20}As \cdot I + AsI_3$ (CAHOURS, RICHE, *A.* **92**, 364). Äthyljodid wirkt auf Arsenzink oder Arsencadmium bei 170—175° unter Bildung von Doppelsalzen $2C_8H_{20}As \cdot I + ZnI_2$ bezw. $2C_8H_{20}As \cdot I + CdI_2$ ein (C., *A.* **122**, 200); alle diese Doppelsalze scheiden beim Kochen mit Kalilauge das Jodid $C_8H_{20}As \cdot I$ als Öl ab (C., *A.* **122**, 201). Eine Doppelverbindung $C_8H_{20}As \cdot I + HgI_2$ entsteht aus Arsenquecksilber beim Erhitzen mit Äthyljodid auf 160—170° (MANNHEIM, *A.* **341**, 198, 209; vgl. PARTHEIL, AMORT, GRONOVER, *Ar.* **237**, 139). Tetraäthylarsoniumjodid entsteht ferner durch 8-stdg. Erhitzen von Äthylarsin mit überschüssigem Äthyljodid auf 110° in Kohlendioxyd-Atmosphäre (DEHN, *Am.* **33**, 145). Aus Triäthylarsin und C_2H_5I entsteht das Jodid, schneller in der Kälte als in der Wärme (LANDOLT, *A.* **89**, 331). Die freie Base erhält man aus dem Jodid durch Silberoxyd (L.). — Weiße Masse von stark alkal. Reaktion, die an der Luft schnell Wasser und CO_2 anzieht (L.). Treibt aus Ammoniumsalzen schon in der Kälte Ammoniak aus (L.). Das Jodid und seine Doppelverbindungen liefern bei der Destillation mit festem Kaliumhydroxyd Triäthylarsin (CAHOURS, *A.* **122**, 202). Pharmakologische Wirkung des Jodids: GORNAJA, *A. Pth.* **61**, 76.

Salze. $C_8H_{20}As \cdot Cl + 4H_2O$. Zerfließliche Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (LANDOLT, *A.* **89**, 332). — $C_8H_{20}As \cdot Br$. Zerfließlich. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (L., *A.* **92**, 371). — $C_8H_{20}As \cdot I$. Lange Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 160° (MANNHEIM, *A.* **341**, 198). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (L., *A.* **89**, 331; MA.). — $C_8H_{20}As \cdot I + I_2$. Braune Nadeln (CAHOURS, *A.* **122**, 215). F: 55—56° (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **3**, 336). Zerfällt bei der Destillation in Äthyljodid und Diäthylarsenjodid (C., *A.* **122**, 216). — $C_8H_{20}As \cdot SO_4H$. Körnige Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther (L., *A.* **89**, 333). — $C_8H_{20}As \cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. F: 171°. Sehr leicht löslich in Aceton und Alkohol, sehr wenig in kaltem Wasser, unlöslich in Äther (MA., *A.* **341**, 199). — $2C_8H_{20}As \cdot I + ZnI_2$. Schwach gelbliche Prismen (aus Alkohol) (C., *A.* **122**, 202). — $2C_8H_{20}As \cdot I + CdI_2$. Prismen (aus Alkohol). Schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Alkohol (C., *A.* **122**, 203). — $C_8H_{20}As \cdot Cl + HgCl_2$. Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 139°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem (MA.). — $C_8H_{20}As \cdot I + HgI_2$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 112°. Leicht löslich in Aceton, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther (MA.). — $C_8H_{20}As \cdot I + AsI_3$. Rotbraune Tafeln oder rötliche Nadeln (aus Alkohol) (C., *A.* **122**, 201). — $3C_8H_{20}As \cdot Cl + 2BiCl_3$. Farblos (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **3**, 346). — $3C_8H_{20}As \cdot Br + 2BiBr_3$. Citronengelb (J., *J. pr.* [2] **3**, 342). — $3C_8H_{20}As \cdot I + 2BiI_3$. Ziegelrot (J., *J. pr.* [2] **3**, 340). — $2C_8H_{20}As \cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle. Schmilzt unter Zers. bei 224° (MA.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (L., *A.* **92**, 371; MA.).

As.As-Dichlor-äthylarsin, Äthyldichlorarsin, Äthylarsendichlorid $C_2H_5Cl_2As = C_2H_5 \cdot AsCl_2$. *B.* Aus Quecksilberdiäthyl und Arsentrichlorid in lebhafter Reaktion (LA COSTE, *A.* **208**, 33). Bei der Einw. von Mercurichlorid, Stannichlorid, Phosphortrichlorid, Arsentrichlorid oder Antimontrichlorid auf Äthylarsin (DEHN, WILLIAMS, *Am.* **40**, 110). — Schwach obstartig riechende Flüssigkeit. Kp: 156°; ziemlich leicht löslich in Wasser, in jedem Verhältnis in Alkohol, Äther und Benzol (LA C.). — Beim Erwärmen mit mäßig verd. Salpetersäure entsteht Äthylarsinsäure (LA C.). — Reizt sehr heftig die Schleimhäute der Augen und Nase und bewirkt auf der Haut schmerzhafte Brandblasen (LA C.).

As.As-Dibrom-äthylarsin, Äthyldibromarsin, Äthylarsendibromid $C_2H_5Br_2As = C_2H_5 \cdot AsBr_2$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf Äthylarsin in Äther (DEHN, WILLIAMS, *Am.* **40**, 108). — Öl. Kp: 192°. — $C_2H_5 \cdot AsBr_2 + PtCl_4$. Gelblichweiße Krystalle.

Diäthylarsenjodid $C_4H_{10}IAs = (C_2H_5)_2AsI$ s. S. 609.

As.As-Dijod-äthylarsin, Äthyldijodarsin, Äthylarsendijodid $C_2H_5I_2As = C_2H_5 \cdot AsI_2$. *B.* Bei der Destillation von Diäthylarsenjodid mit 2 At.-Gew. Jod (CAHOURS, *A.* **116**, 367). Zu 60 % bei eintägiger Einw. von Äthyljodid auf gefälltes Arsen bei 100°, neben 16 % AsI_3 und 16 % Tetraäthylarsoniumjodid (AUGER, *C. r.* **145**, 809). — Liefert mit Silberoxyd Äthylarsinsäure (C.).

Triäthyl-[β-brom-äthyl]-arsoniumhydroxyd $C_8H_{20}OBrAs = CH_2Br \cdot CH_2 \cdot As(C_2H_5)_3 \cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht aus Äthylenbromid und Triäthylarsin bei 50° (A. W. HOFMANN, *A. Spl.* **1**, 311); durch Behandeln des Bromids mit Silbersalzen entstehen die entsprechenden Salze der Base. — Durch überschüssiges Silberoxyd wird alles Brom unter Bildung von Triäthylvinylarsoniumhydroxyd (S. 606) eliminiert. Beim Erhitzen des Bromids mit Ammoniak auf 100° entsteht bromwasserstoffsaures Triäthyl-[β-amino-äthyl]-arsoniumbromid $H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot As(C_2H_5)_3Br + HBr$; analog reagieren Amine. Beim Erhitzen des Bromids oder Chlorids mit Triäthylarsin auf 150° wird Äthylen-bis-[triäthylarsoniumbromid] $(C_2H_5)_3AsBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot AsBr(C_2H_5)_3$ erhalten. — $C_8H_{19}BrAs \cdot Br$. Kubische Krystalle (SELLA, *Mem. R. Accad. d. Scienze di Torino* [2] **20**, 369; *A. Spl.* **1**, 311; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 197). Äußerst leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, reichlich in siedendem. — $2C_8H_{19}BrAs \cdot Cl + PtCl_4$. Nadeln. Selbst in siedendem Wasser schwer löslich.

3. Arsine C_3H_9As.

1. ***1-Arsino-propan, Propylarsin*** $C_3H_9As = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot AsH_2$. *B.* Aus Propylarsinsäure durch Reduktion mit amalgamiertem Zink und konz. Salzsäure (DEHN, WILLIAMS, *Am.* **40**, 113).

Dimethylpropylarsin $C_5H_{13}As = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot As(CH_3)_2$. *B.* Das Hydrojodid entsteht durch Einw. von Propyljodid auf Dimethylarsin (DEHN, WILCOX, *Am.* **40**, 123). — $C_5H_{13}As + HI$. Krystalle. Fast unlöslich in Chloroform.

Dimethyldipropylarsoniumjodid $C_8H_{20}IAs = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2(CH_3)_2AsI$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von Kakodyl mit 4 Mol.-Gew. Propyljodid auf 140° (D., WILCOX, *Am.* **40**, 123). — Hellgelbe Krystalle. — $C_8H_{20}As \cdot I + HgCl_2$. Weiße Blättchen (aus Wasser).

Tripropylarsin $C_9H_{21}As = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_3As$. *B.* Beim Destillieren der Verbindung $(C_3H_7)_4AsI + AsI_3$ (s. u. bei Tetrapropylarsoniumhydroxyd) mit festem Kaliumhydroxyd (CAHOURS, *C. r.* **76**, 753; *J.* **1873**, 520). Durch Kochen eines Gemisches von Propylchlorid und Arsentrichlorid mit Natrium (DEHN, WILLIAMS, *Am.* **40**, 115). — Kp_{73}: 158°; Kp_{90}: 167° (D., W.). — Zersetzt sich bei 2-stdg. Erhitzen auf 295° teilweise unter Bildung von $(C_3H_7As)_4$ (?) und Hexan (D., W.).

Tripropylarsinoxyd $C_9H_{21}OAs = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_3AsO$ s. S. 610.

Äthyltripropylarsoniumjodid $C_{11}H_{26}IAs = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_3(C_2H_5)AsI$. *B.* Aus Äthylarsin und überschüssigem Propyljodid bei 3-stdg. Erhitzen auf 110° (DEHN, WILLIAMS, *Am.* **40**, 113). — Erweicht bei 230° und schmilzt bei 237° unter Zers. Liefert bei der Einw. von HgI_2 in alkoh. Lösung einen hellgelben Niederschlag der Zusammensetzung $C_{11}H_{26}IAsHg$.

Tetrapropylarsoniumhydroxyd $C_{12}H_{29}OAs = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_4As \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht in Form von Doppelsalzen mit AsI_3 oder ZnI_2 beim Erhitzen von Propyljodid mit Arsen oder Arsenzink auf 175—185° (CAHOURS, *C. r.* **76**, 753; *J.* **1873**, 519). Entsteht auch bei der Einw. von Propyljodid auf Arsennatrium oder Arsenkalium (C.). Eine Doppelverbindung mit HgI_2 wird durch Erhitzen von Propyljodid mit Arsenquecksilber erhalten; sie liefert beim Behandeln mit Silberoxyd die freie Base (MANNHEIM, *A.* **341**, 200, 217; vgl. PARTHEIL, AMORT, GRONOVER, *Ar.* **237**, 131). — Salze. $C_{12}H_{28}As \cdot I$. Prismen (aus absol. Alkohol), Nadeln (aus Wasser). Beginnt bei 150°, sich zu zersetzen; leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in absol. Äther (MA.). — $C_{12}H_{28}As \cdot Cl + AuCl_3$. Nädelchen (aus verd. salzsäurehaltigem Alkohol). F: 127°. Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in heißem Alkohol, unlöslich in Äther (MA.). — $2C_{12}H_{28}As \cdot I + ZnI_2$ (C.). — $C_{12}H_{28}As \cdot Cl + HgCl_2$. Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 169°. Schwer löslich in kaltem Wasser (MA.). — $C_{12}H_{28}As \cdot I + HgI_2$. Spitze Nadeln (aus Alkohol). F: 120°. Sehr leicht löslich in Aceton, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther (MA.). — $C_{12}H_{28}As \cdot I + AsI_3$. Rötlichbraune Krystalle. Geht bei der Destillation mit festem Kaliumhydroxyd in Tripropylarsin über (C.). — $2C_{12}H_{28}As \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbrote Krystalle (aus Wasser). F: 189° (MA.).

2. ***2-Arsino-propan, Isopropylarsin*** $C_3H_9As = (CH_3)_2CH \cdot AsH_2$.

Dimethyldiisopropylarsoniumjodid $C_8H_{20}IAs = [(CH_3)_2CH]_2(CH_3)_2AsI$. *B.* Aus Dimethylarsin und Isopropyljodid bei 100° (DEHN, WILCOX, *Am.* **35**, 19). — Bei 230° nicht schmelzende Krystallmasse. Leicht löslich in Chloroform, unlöslich in Äther.

Äthyltriisopropylarsoniumjodid $C_{11}H_{26}IAs = [(CH_3)_2CH]_3(C_2H_5)AsI$. *B.* Aus Äthylarsin und überschüssigem Isopropyljodid bei 3-stdg. Erhitzen auf 110° (DEHN, WILLIAMS, *Am.* **40**, 112). — Über Zers. beim Schmelzpunkt vgl. D., W.

Tetraisopropylarsoniumhydroxyd $C_{12}H_{29}OAs = [(CH_3)_2CH]_4As \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht in Form von Doppelsalzen beim Erhitzen von Arsen oder Arsenquecksilber mit Iso-

propyljodid auf 175—180° (MANNHEIM, *A.* **341**, 202, 219; vgl. PARTHEIL, AMORT, GRONOVER, *Ar.* **237**, 140). — Salze. $C_{12}H_{28}As\cdot I$. Nadeln (aus Wasser). Ohne bestimmten Schmelzpunkt; beginnt bei etwa 150°, sich zu färben. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_{12}H_{28}As\cdot Cl + AuCl_3$. Nadeln (aus Salzsäure und Alkohol enthaltendem Wasser). Sintert bei 170°, schmilzt bei 186—188°. Sehr leicht löslich in Aceton, warmem Alkohol, unlöslich in Äther. Zersetzt sich am Licht unter Abscheidung von Gold. — $C_{12}H_{28}As\cdot Cl + HgCl_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 171°. Leicht löslich in Aceton und heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser. — $C_{12}H_{28}As\cdot I + HgI_2$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 114°. Sehr leicht löslich in Aceton, unlöslich in Wasser und Äther. — $2C_{12}H_{28}As\cdot Cl + PtCl_4$. Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 211°. Schwer löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol.

4. Arsine $C_4H_{11}As$.

1. ***1-Arsino-butan, Butylarsin*** $C_4H_{11}As = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot AsH_2$.

Tetrabutylarsoniumhydroxyd $C_{16}H_{37}OAs = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2)_4As\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht in Form von Doppelsalzen beim Erhitzen von Arsen oder Arsenquecksilber mit Butyljodid auf 170—180° (MANNHEIM, *A.* **341**, 204, 221; vgl. PARTHEIL, AMORT, GRONOVER, *Ar.* **237**, 140). — Salze. $C_{16}H_{36}As\cdot I$. Nadeln (aus Wasser). Beginnt bei 145—150°, sich zu zersetzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_{16}H_{36}As\cdot Cl + AuCl_3$. Nadeln (aus Salzsäure und Alkohol enthaltendem Wasser). F: ca. 131°. Sehr leicht löslich in Aceton, schwer in Wasser, unlöslich in Äther. — $C_{16}H_{36}As\cdot I + HgI_2$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 109°. Sehr leicht löslich in Aceton, unlöslich in Wasser und Äther. — $2C_{16}H_{36}As\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbrote Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei 220° unter Zers. Leicht löslich in Alkohol.

2. ***1-Arsino-methylpropan, Isobutylarsin*** $C_4H_{11}As = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot AsH_2$.

Dimethyldiisobutylarsoniumjodid $C_{10}H_{24}IAs = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_2(CH_3)_2AsI$. *B.* Man erhitzt Dimethylarsin mit 2,5 Mol.-Gew. Isobutyljodid 5 Stdn. auf 110° und extrahiert das Reaktionsprodukt mit wäßr. Kalilauge (DEHN, WILCOX, *Am.* **35**, 18). — Weiße Krystalle (aus Chloroform + Äther). F: 155°. Löslich in Alkohol, Chloroform, unlöslich in Äther.

5. Isoamylarsin $C_5H_{13}As = C_5H_{11}.AsH_2$.

Dimethylpropylisoamylarsoniumjodid $C_{10}H_{24}IAs = (C_5H_{11})(CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)(CH_3)_2AsI$. *B.* Aus jodwasserstoffsaurem Dimethylpropylarsin durch 2-stdg. Erhitzen mit überschüssigem Isoamyljodid (DEHN, WILCOX, *Am.* **40**, 123).

Diisoamylarsin $C_{10}H_{23}As = (C_5H_{11})_2AsH$. *B.* Durch Reduktion von Diisoamylarsinigsäure mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (DEHN, WILCOX, *Am.* **35**, 53). — Flüssigkeit von unangenehmem, mehr an Amylalkohol als an Arsin erinnerndem Geruch. Kp_{99}: 150° (D., WILC.). — Beginnt bei 220°, sich unter Bildung von Triisoamylarsin, einem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{22}$, Arsen, Wasserstoff und anderen Produkten zu zersetzen (D., WILLIAMS, *Am.* **40**, 118). Gibt bei der Oxydation durch die Luft Diisoamylarsinigsäure und wahrscheinlich $[(C_5H_{11})_2As]_2O$ (D., WILC.).

Dimethyldiisoamylarsoniumhydroxyd $C_{12}H_{29}OAs = (C_5H_{11})_2(CH_3)_2As\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Kakodyl und Isoamyljodid bei 180°; es liefert mit Silberoxyd die freie Base (CAHOURS, RICHE, *A.* **92**, 364). — Salze. $C_{12}H_{28}As\cdot Br$. Krystalle (C., *A.* **122**, 212). — $C_{12}H_{28}As\cdot I$. Tafeln (C., R.; C.).

Dipropyldiisoamylarsoniumjodid $C_{16}H_{36}IAs = (C_5H_{11})_2(CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2AsI$. *B.* Aus Diisoamylarsin und Propyljodid bei 160° (DEHN, WILCOX, *Am.* **40**, 123).

Äthyltriisoamylarsoniumjodid $C_{17}H_{38}IAs = (C_5H_{11})_3(C_2H_5)AsI$. *B.* Durch Erhitzen von Äthylarsin mit überschüssigem Isoamyljodid auf 140° in Kohlendioxyd-Atmosphäre (DEHN, *Am.* **33**, 146). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 250°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Chloroform; unlöslich in Ligroin und Aceton.

6. 1-Arsino-hexadecan, n-Hexadecylarsin, Cetylarsin $C_{16}H_{35}As = CH_3\cdot[CH_2]_{14}\cdot CH_2\cdot AsH_2$.

Dimethyldicetylarsoniumjodid $C_{34}H_{72}IAs = (CH_3\cdot[CH_2]_{14}\cdot CH_2)_2(CH_3)_2AsI$. *B.* Aus Dimethylarsin und Cetyljodid bei 100° (DEHN, WILCOX, *Am.* **35**, 19). — Krystalle (aus Chloroform + Äther). F: 53—54°.

2. Monoarsine $C_nH_{2n+1}As$.

1. Arsinoäthen, Arsinoäthylen, Äthenylarsin, Vinylarsin $C_2H_5As = CH_2:CH\cdot AsH_2$.

Triäthylvinylarsoniumhydroxyd $C_8H_{19}OAs = (CH_2:CH)(C_2H_5)_3As\cdot OH$. *B.* Die freie Base entsteht glatt aus Triäthyl-[β-brom-äthyl]-arsoniumbromid und überschüssigem Silberoxyd (A. W. HOFMANN, *A. Spl.* 1, 313). — Salze. $C_8H_{18}As\cdot Cl + AuCl_3$. Gelber, krystallinischer, schwerlöslicher Niederschlag. — $2C_8H_{18}As\cdot Cl + PtCl_4$. Oktaeder. In Wasser ziemlich leicht löslich.

2. 3-Arsino-propen-(1), Allylarsin $C_3H_7As = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot AsH_2$.

Dimethyldiallylarsoniumjodid $C_8H_{16}IAs = (CH_2:CH\cdot CH_2)_2(CH_3)_2AsI$. *B.* Bei der Einw. von 3—4 Mol.-Gew. Allyljodid auf Dimethylarsin (DEHN, WILCOX, *Am.* 35, 20). — Hellgelbe Krystalle. Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

Tetraallylarsoniumhydroxyd $C_{12}H_{21}OAs = (CH_2:CH\cdot CH_2)_4As\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht in Form des Doppelsalzes mit HgI_2 aus Allyljodid und Arsenquecksilber auf dem Wasserbade (MANNHEIM, *A.* 341, 223; vgl. PARTHEIL, AMORT, GRONOVER, *Ar.* 237, 141). — Salze. $C_{12}H_{20}As\cdot I + HgCl_2$. Farblose Nadeln. F: 72,5° (M.; P., A., G.). — $C_{12}H_{20}As\cdot I + HgI_2$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol) (P., A., G.). Sintert bei 63°, schmilzt bei 74° (M.).

B. Diarsin.

1.2-Diarsino-äthan, Äthylendiarsin $C_2H_8As_2 = H_2As\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot AsH_2$.

Äthylen-bis-[triäthylarsoniumhydroxyd] $C_{14}H_{36}O_2As_2 = HO\cdot(C_2H_5)_3As\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot As(C_2H_5)_3\cdot OH$. *B.* Das Dibromid entsteht aus Triäthyl-[β-brom-äthyl]-arsoniumbromid und Triäthylarsin bei 150° (A. W. HOFMANN, *A. Spl.* 1, 316). — Salze. $C_{14}H_{34}As_2Cl_2 + 2AuCl_3$. Goldglänzende Blättchen (aus heißer Salzsäure). — $C_{14}H_{34}As_2Cl_2 + PtCl_4$. Blaßgelbe Krystalle. In Wasser schwer löslich.

C. Amino-arsin.

(Verbindung, die zugleich Amin und Arsin ist.)

1-Amino-2-arsino-äthan, β-Arsino-äthylamin, β-Amino-äthylarsin $C_2H_8NAs = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot AsH_2$.

Triäthyl-[β-amino-äthyl]-arsoniumhydroxyd $C_8H_{22}ONAs = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot As(C_2H_5)_3\cdot OH$. *B.* Das bromwasserstoffsaure Salz entsteht aus Triäthyl-[β-brom-äthyl]-arsoniumbromid und Ammoniak bei 100° (A. W. HOFMANN, *A. Spl.* 1, 317). — Salze. $C_8H_{21}NAs\cdot Cl + HCl + 2AuCl_3$. Blättchen (aus heißer Salzsäure). — $C_8H_{21}NAs\cdot Cl + HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus heißer Salzsäure). In siedendem Wasser schwer löslich.

D. Phosphino-arsin.

(Verbindung, die zugleich Phosphin und Arsin ist.)

1-Phosphino-2-arsino-äthan, β-Arsino-äthylphosphin, β-Phosphino-äthylarsin $C_2H_8PAs = H_2P\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot AsH_2$.

Äthylen-triäthylphosphoniumhydroxyd-triäthylarsoniumhydroxyd $C_{14}H_{36}O_2PAs = (C_2H_5)_3P(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot As(C_2H_5)_3\cdot OH$. *B.* Das Dibromid entsteht aus Triäthylarsin und

Triäthyl-[β-brom-äthyl]-phosphoniumbromid (A. W. HOFMANN, *A. Spl.* **1**, 306); es liefert mit Silberoxyd in der Kälte die freie Base. — Die freie Base zerfällt beim Kochen mit Wasser in Triäthylarsin und Triäthyl-[β-oxy-äthyl]-phosphoniumhydroxyd. — $C_{14}H_{34}PAsCl_2 + PtCl_4$. Orangerote Prismen (aus Salzsäure). Triklin-pinakoidal (SELLA, *Mem. R. Accad. d. Scienze di Torino* [2] **20**, 390; *A. Spl.* **1**, 306; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 528). Sehr wenig löslich in Wasser.

2. Hydroxyarsine.

[Verbindungen vom Typus $R \cdot As^{III}H \cdot OH$ bezw. $R \cdot As^{V}H_2O$ bezw. $R \cdot As^{V}H_2(OH)_2$.]

1. Methylhydroxyarsin, Methylarsinoxyd $CH_5OAs = CH_3 \cdot AsH \cdot OH$ bezw. $CH_3 \cdot AsH_2O$.

Dimethylhydroxyarsin, Kakodylhydroxyd $C_2H_7OAs = (CH_3)_2As \cdot OH$ bezw. seine Salze $(CH_3)_2As \cdot Ac$. — Dimethylarsenfluorid, Kakodylfluorid $C_2H_6FAs = (CH_3)_2AsF$. *B.* Bei der Destillation von Kakodyloxyd (S. 608) mit Flußsäure (BUNSEN, *A.* **37**, 38). Farblose Flüssigkeit von unerträglich widrigem und stechendem Geruch. Unlöslich in Wasser. Scheint durch Wasser zersetzt zu werden. Greift Glas an. — Dimethylarsenchlorid, Kakodylchlorid $C_2H_6ClAs = (CH_3)_2AsCl$. *B.* Bei der Destillation des Kakodyloxyds mit rauchender Salzsäure und Quecksilberchlorid (BUNSEN, *A.* **37**, 31; BAEYER, *A.* **107**, 262). Aus Kakodyl (S. 615) und Chlorwasser (BUNSEN, *Berzelius' Jahresber.* **21**, 499; *A.* **42**, 35). Aus Kakodyl und Methylchlorid (CAHOURS, *A.* **122**, 197). Bei der Einw. von Chlorameisensäureäthylester, Schwefeldichlorid oder Arsentrichlorid auf Dimethylarsin (DEHN, WILCOX, *Am.* **40**, 125). Durch allmähliches Eintragen von Kakodylsäure (S. 610 f.) in gut gekühltes Phosphortrichlorid (AUGER, *C. r.* **142**, 1152). Durch Eintragen einer Lösung der berechneten Menge Natriumhypophosphit in überschüssiger Salzsäure in eine salzsaure Lösung von Kakodylsäure (AU.). Farblose Flüssigkeit von furchtbarem Geruch, die bei —45° noch nicht erstarrt und etwas oberhalb 100° siedet; schwerer als Wasser, mischbar mit Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther; verbrennt, an der Luft erhitzt, mit fahler Flamme (BU., *A.* **37**, 31). Beim Behandeln mit platiniertem Zink und alkoh. Salzsäure (PALMER, *B.* **27**, 1378) und bei der elektrolytischen Reduktion entsteht Dimethylarsin unter intermediärer Bildung von Kakodyl (DEHN, *Am.* **40**, 97). Zink, Eisen oder Zinn entziehen dem Kakodylchlorid bei 90—100° das Chlor unter Bildung von Kakodyl (BU., *A.* **42**, 27). Kakodylchlorid entzündet sich in Chlorgas von selbst (BU., *A.* **37**, 31); leitet man jedoch Chlor auf die Oberfläche einer gekühlten Lösung von Kakodylchlorid in Schwefelkohlenstoff, so erhält man Kakodyltrichlorid $(CH_3)_2AsCl_3$ (S. 612) (BAEYER, *A.* **107**, 266). Bei der Behandlung von Kakodylchlorid mit Wasser entsteht „basisches Kakodylchlorid" $[(CH_3)_2As]_2O + 6(CH_3)_2AsCl$ (BU., *A.* **37**, 49). Bei Einw. von Kalilauge (BA., *A.* **107**, 282 Anm.) oder bei Behandlung mit trockner Soda (AUGER, *C. r.* **142**, 1153) entsteht Kakodyloxyd. Kakodylchlorid verbindet sich mit Metallchloriden zu meist unbeständigen Doppelverbindungen (BU., *A.* **42**, 22; *Berzelius' Jahresber.* **21**, 500). — $C_2H_6As \cdot Cl + CuCl$. *B.* Beim Vermischen einer alkoh. Lösung von Kakodyloxyd mit einer salzsauren Lösung von Cuprochlorid (BU., *A.* **42**, 22). Weiße Körner. Unlöslich in Alkohol und Äther. Wird durch heißes Wasser zersetzt. — Dimethylarsenbromid, Kakodylbromid $C_2H_6BrAs = (CH_3)_2AsBr$. *B.* Bei der Destillation der Quecksilberverbindung des Kakodyloxyds mit rauchender Bromwasserstoffsäure (BUNSEN, *A.* **37**, 38). Bei der Einw. von CH_3Br auf Kakodyl (CAHOURS, *A.* **122**, 207). Gelbes Öl. — $C_2H_6As \cdot Br + HBr$. *B.* Bei der Einw. von etwas mehr als 1 Mol. Gew. Brom auf Dimethylarsin (DEHN, WILCOX, *Am.* **35**, 15). Tafelförmige, an der Luft beständige Krystalle. Löslich in heißem Chloroform, unlöslich in Äther. Wird langsam durch kaltes, schnell durch heißes Wasser und durch Ammoniak unter Abspaltung von HBr zersetzt. — Dimethylarsenjodid, Kakodyljodid $C_2H_6IAs = (CH_3)_2AsI$. *B.* Bei der Destillation von Kakodyloxyd mit konz. Jodwasserstoffsäure (BUNSEN, *A.* **37**, 35). Bei der Einw. von CH_3I auf Kakodyl (CAHOURS, RICHE, *A.* **92**, 364; C., *A.* **122**, 207). Bei der Destillation der Verbindung $(CH_3)_4AsI + I_2$ (C., *A.* **122**, 215). In geringer Menge bei der Einw. von CH_3I auf gefälltes Arsen bei gewöhnlicher oder Wasserbadtemperatur, neben anderen Produkten (AUGER, *C. r.* **145**, 809). Gelbliches Öl von ekelerregendem, durchdringendem Geruch. Kp: 160° (C., RI.). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen (BU.). Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (BU.). Verbrennt, an der Luft erhitzt, mit helleuchtender rußender Flamme unter Entwicklung von Joddämpfen (BU.). — $C_2H_6IAs + HI$. *B.* Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Jod auf Dimethylarsin (DEHN, WILCOX, *Am.* **35**, 17). Hellgelbe Nadeln,

die bei schnellem Erhitzen bei 160° unter Dunkelfärbung erweichen und bei 175° schmelzen. Unlöslich in Äther, Chloroform; unter Zers. löslich in Alkohol. Bei längerem Erhitzen auf 60° wird Jod abgespalten. Wird durch Wasser in Kakodyljodid und HI gespalten. — Dimethylarsenzinnchlorür, Kakodylzinnchlorür $C_2H_6Cl_3AsSn = (CH_3)_2AsCl + SnCl_2$ [oder „Dimethylarsinchlorstannid" $(CH_3)_2As \cdot Sn^{IV}Cl_3$]. *B.* Bei der Einw. von Stannichlorid auf Dimethylarsin (DEHN, WILCOX, *Am.* **35**, 39). Nadeln, die bei 100° sublimieren. Riecht sehr unangenehm. Ist an trockner Luft beständig, verflüssigt sich aber an feuchter Luft. Leicht löslich in Äther, schwer in Chloroform. — Dimethylarsencyanid, Kakodylcyanid $C_3H_6NAs = (CH_3)_2As \cdot CN$. *B.* Bei der Destillation von kakodylhaltigem Kakodyloxyd mit konz. Blausäure oder besser aus kakodylhaltigem Kakodyloxyd und konz. Quecksilbercyanid-Lösung (BUNSEN, *A.* **37**, 23; vgl. *A.* **42**, 18). Glänzende Säulen. F: 32,5°. Kp: ca. 140°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser. Reduziert Mercuronitrat-Lösung. Silberlösung bewirkt Fällung von Silbercyanid. Äußerst giftig.

Bis-[dimethylarsen]-oxyd, Kakodyloxyd („Parakakodyloxyd, Alkarsin") $C_4H_{12}OAs_2 = (CH_3)_2As \cdot O \cdot As(CH_3)_2$. *B.* Kakodyloxyd ist der Hauptbestandteil der CADETschen Flüssigkeit, die bei der Destillation gleicher Teile von arseniger Säure und Kaliumacetat entsteht (CADET, *Mém. de Math. et de Phys. present des sçavants étrangers* **3**, 363; BUNSEN, *A.* **24**, 271; **31**, 175; **37**, 6; **42**, 15). Zur Befreiung von beigemengtem Kakodyl destilliert man das rektifizierte Rohprodukt mit Quecksilberchlorid und rauchender Salzsäure und destilliert das so erhaltene reine Kakodylchlorid mit Kalilauge (BAEYER, *A.* **107**, 262, 282 Anm.). Kakodyloxyd entsteht auch durch Einw. von trocknem Natriumcarbonat auf Kakodylchlorid (AUGER, *C. r.* **142**, 1153). Durch Reduktion der Kakodylsäure mit Schwefeldioxyd (AU., *C. r.* **137**, 926). — Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die an der Luft nicht raucht und einen unerträglich durchdringenden und die Augen angreifenden Geruch besitzt (BAEYER). Kp: ca. 120° (BUNSEN, *A.* **42**, 15). Die folgenden Konstanten sind an einem noch kakodylhaltigen Produkt ermittelt (vgl. BA.). Erstarrt unterhalb −23° krystallinisch; D^{15}: 1,462 (BU., *A.* **24**, 275). Dampfdichte: 7,55 (BU., *A.* **37**, 12). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (BU., *A.* **24**, 275). n: 1,762 (BU., *Ann. d. Physik* **42**, 157 Anm. 1). Ist nicht selbstentzündlich (BU., *A.* **42**, 17; BA., *A.* **107**, 282 Anm.). Oxydiert sich an der Luft nur langsam zu Kakodylsäure (BU., *A.* **42**, 17). Reduziert Quecksilberoxyd und Silberoxyd (BU., *A.* **37**, 15). Verbindet sich mit Säuren (BU., *A.* **37**, 14). Bei der Destillation mit rauchenden Halogenwasserstoffsäuren entstehen Kakodylhalogenide $(CH_3)_2As \cdot Hlg$ (BU., *A.* **37**, 31, 35, 38). Liefert bei der Einw. von Methyljodid und Natriumhydroxyd in methylalkoh. Lösung Trimethylarsinoxyd (AUGER, *C. r.* **137**, 927).

„Basisches Kakodylchlorid" $C_4H_{12}OAs_2 + 6(CH_3)_2AsCl$. *B.* Durch Destillation von Kakodyloxyd mit verd. Salzsäure (BUNSEN, *A.* **37**, 49). Aus Kakodylchlorid bei Behandlung mit Wasser (BU.). Flüssigkeit von durchdringendem Geruch, die an der Luft weiße Dämpfe ausstößt. Kp: 109°. Dampfdichte: 5,46. — „Basisches Kakodylbromid" $C_4H_{12}OAs_2 + 6(CH_3)_2AsBr$. *B.* Analog dem basischen Chlorid (BU.). Gelbe Flüssigkeit; raucht an der Luft. — „Basisches Kakodyljodid" $C_4H_{12}OAs_2 + 6(CH_3)_2AsI$ (?). *B.* Bei der Destillation von Kakodyloxyd mit Jodwasserstoffsäure oder aus Kakodyloxyd und Kakodyljodid unter Zugabe von wenig Wasser (BU.). Gelbliche Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt unterhalb 100°. Destilliert unzersetzt. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Stößt an der Luft weiße Dämpfe aus und kann sich dabei unter Erhitzung selbst entzünden.

$C_4H_{12}OAs_2 + 2HgCl_2$ (?). *B.* Aus Kakodyloxyd oder den Kakodylhalogeniden $(CH_3)_2AsHlg$ in verd. alkoh. Lösung und verd. Mercurichloridlösung (BUNSEN, *A.* **37**, 40; vgl. DEHN, *Am.* **40**, 127 Anm. 1). Weiße Tafeln (aus Wasser). 100 Tle. der wäßr. Lösung enthalten bei 18° 0,21 Tle.; 100 Tle. siedendes Wasser lösen 3,47 Tle. Löslich in Alkohol. Bei der Destillation mit rauchender Salzsäure entsteht Kakodylchlorid (BU., *A.* **37**, 31). — Verbindung von Kakodyloxyd mit Mercuribromid. Weißes Krystallpulver, das der Verbindung mit $HgCl_2$ gleicht (BU.).

Trimethylarsinoxyd $C_3H_9OAs = (CH_3)_3AsO$. *B.* Durch Einw. von Methyljodid und Natriumhydroxyd auf Kakodyloxyd in methylalkoholischer Lösung (AUGER, *C. r.* **137**, 927). Aus Trimethylarsin und Sauerstoff (CAHOURS, *A.* **112**, 231). — Zerfließliche Krystalle.

Trimethylarsindibromid $C_3H_9Br_2As = (CH_3)_3AsBr_2$. *B.* Durch Einw. von Brom auf Trimethylarsin in Chloroform (DEHN, WILLIAMS, *Am.* **40**, 121). Aus dem durch Einw. von Brom auf Trimethylarsin in Äther entstehenden Perbromid bei der Behandlung mit Aceton (HANTZSCH, HIBBERT, *B.* **40**, 1512). — Orangerote prismatische Krystalle. F: 94° (D., W.). Zersetzt sich schnell an feuchter Luft (D., W.). Leitfähigkeit und Hydrolyse: HA., HI.

Bis-[dimethylarsen]-sulfid, Kakodylsulfid $C_4H_{12}SAs_2 = (CH_3)_2As \cdot S \cdot As(CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. geringer Mengen Schwefel auf Dimethylarsin, neben Trimethylarsinsulfid

(DEHN, WILCOX, *Am.* **35**, 37). Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine wäßr. Lösung von Kakodylsäure (BUNSEN, *A.* **37**, 18). Beim Destillieren von Kakodylchlorid mit einer Lösung von Bariumhydrosulfid (B.). — Widrig riechendes Öl. Bleibt bei —40° flüssig (B.). Kp: 211° (D., W.). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen; sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (B.). — Verbindet sich mit Schwefel zu Kakodyldisulfid (B.). — $C_4H_{12}SAs_2 + 3CuS$. *B.* Aus Kakodylsulfid und Kupfernitrat in Alkohol (B., *A.* **46**, 47). Luftbeständige Oktaeder.

Bis-[dimethylarsen]-disulfid, Kakodyldisulfid $C_4H_{12}S_2As_2 = [(CH_3)_2As]_2S_2$. *B.* Bei der Einw. von überschüssigem Schwefel oder von flüssigem Schwefeldioxyd auf Dimethylarsin (DEHN, WILCOX, *Am.* **35**, 36). Aus Kakodylsulfid und Schwefel (BUNSEN, *A.* **46**, 16). Bei der spontanen Oxydation von Kakodylsulfid an der Luft, neben Kakodylsäure (B.). Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine konz. alkoh. Lösung von Kakodylsäure (B.). — Tafeln. F: 50° (D., W.; B.). Leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther, unlöslich in Wasser (B.). Liefert mit Metallsalzlösungen Salze der Dithiokakodylsäure (S. 612) (B.).

Trimethylarsinsulfid $C_3H_9SAs = (CH_3)_3AsS$. *B.* Beim Erhitzen von Methylarsendisulfid $CH_3 \cdot AsS_2$ (DEHN, *Am.* **33**, 134). Neben Kakodylsulfid bei der Einw. geringer Mengen Schwefel auf Dimethylarsin (D., WILCOX, *Am.* **35**, 37). Man zersetzt Trimethylarsindibromid in alkoh. Lösung mit Kaliumäthylat und sättigt das Filtrat mit H_2S (HANTZSCH, HIBBERT, *B.* **40**, 1515). — Nadeln. F: 177,5° (D., W.). Löslich in Chloroform und Alkohol, unlöslich in Äther (D., W.). — $C_3H_9SAs + CH_3I = (CH_3)_3As(S \cdot CH_3) \cdot I$ oder $(CH_3)_3As{:}S(CH_3)I$. *B.* Aus Trimethylarsinsulfid und CH_3I (HA., HI.). Weiße Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 180° (Zers.) (HA., HI.). Zersetzt sich beim Auflösen in Wasser unter Bildung von $CH_3 \cdot SH$ (HA., HI.).

Bis-[dimethylarsen]-selenid, Kakodylselenid $C_4H_{12}As_2Se = (CH_3)_2As \cdot Se \cdot As(CH_3)_2$. *B.* Bei dreimaliger Destillation von Kakodylchlorid mit wäßr. Natriumselenidlösung (BUNSEN, *A.* **37**, 21). — Gelbliche Flüssigkeit von widrigem, höchst durchdringendem Geruch. Für sich und mit Wasserdämpfen unzersetzt destillierbar. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Raucht nicht an der Luft.

2. Äthylhydroxyarsin, Äthylarsinoxyd $C_2H_7OAs = C_2H_5 \cdot AsH \cdot OH$ bezw. $C_2H_5 \cdot AsH_2O$.

Diäthylhydroxyarsin, Diäthylarsenhydroxyd $C_4H_{11}OAs = (C_2H_5)_2As \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht bei der Destillation der Verbindung $(C_2H_5)_4AsI + AsI_3$ (CAHOURS, RICHE, *A.* **92**, 365). — Jodid. Diäthylarsenjodid $(C_2H_5)_2As \cdot I$. Flüssig. Gibt bei der Destillation mit Zinkamalgam Bis-diäthylarsen (S. 616).

Verbindung $C_8H_{24}O_3As_2 + KNO_3 = HO \cdot (C_2H_5)_2AsH{-}O{-}AsH(C_2H_5)_2 \cdot OH + KNO_3$ (?) s. bei Diäthylarsin, S. 602.

Triäthylarsinoxyd $C_6H_{15}OAs = (C_2H_5)_3AsO$. *B.* Bei der Oxydation einer ätherischen Lösung von Triäthylarsin an der Luft, neben anderen Produkten (LANDOLT, *A.* **89**, 325). Das salpetersaure Salz entsteht aus Triäthylarsin und Salpetersäure (D: 1,42) (L.). Man zieht die bei der Einw. von Äthyljodid auf Arsennatrium erhaltene Masse zuerst mit Äther, dann mit Alkohol aus, dampft das alkoh. Extrakt ein und destilliert den Rückstand trocken (L.). — Gelbliches Öl. Schwerer als Wasser. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Reagiert neutral. Wird von verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure nicht aufgenommen. Verbindet sich mit Salpetersäure zu salpetersaurem Salz.

Triäthylarsindichlorid $C_6H_{15}Cl_2As = (C_2H_5)_3AsCl_2$. Hierher gehört vielleicht die Verbindung, die LANDOLT (*A.* **92**, 370) bei allmählichem Zusatz einer verd. alkoh. Lösung von Quecksilberchlorid zu einer alkoh. Lösung von Triäthylarsin erhielt. — $(C_2H_5)_3AsCl_2 + (C_2H_5)_3AsO + 2\,HgCl$ (?). Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Die wäßr. Lösung gibt mit Ammoniak eine Fällung von Quecksilberoxydul..

Triäthylarsindibromid $C_6H_{15}Br_2As = (C_2H_5)_3AsBr_2$. *B.* Bei der Einw. von konz. Bromwasserstoffsäure auf Triäthylarsinsulfid (DEHN, *Am.* **33**, 136). Aus Triäthylarsin und Brom in Alkohol (LANDOLT, *A.* **92**, 370). — Nadeln (aus Chloroform). Zerfließlich (L.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (L.).

Triäthylarsindijodid $C_6H_{15}I_2As = (C_2H_5)_3AsI_2$. *B.* Aus Triäthylarsin und Jod in Äther (LANDOLT, *A.* **89**, 328). Entsteht auch bei der Destillation der Verbindung $(C_2H_5)_4AsI + AsI_3$ (CAHOURS, RICHE, *A.* **92**, 365). — Gelbe Flocken. F: 160°; siedet unter partieller Zers. bei 190°; leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Äther (L.).

Triäthylarsinsulfid $C_6H_{15}SAs = (C_2H_5)_3AsS$. *B.* Aus Triäthylarsin und Schwefel in Äther (LANDOLT, *A.* **89**, 326). Beim Erhitzen von Äthylarsendisulfid auf 195° (DEHN, *Am.* **33**, 135). Beim Erhitzen von Äthylarsin mit Schwefelkohlenstoff und absol. Alkohol im ge-

schlossenen Rohr auf 120° (D., *Am.* **33**, 146). — Weiße Nadeln. Riecht sehr unangenehm. F: 119,5° (D.). Leicht löslich in Alkohol, warmem Wasser und siedendem Äther, sehr wenig in kaltem Äther (L.). — Gibt mit konz. Bromwasserstoffsäure Triäthylarsindibromid (D.).

3. Propylhydroxyarsin, Propylarsinoxyd $C_3H_9OAs = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot AsH \cdot OH$ bezw. $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot AsH_2O$.

Tripropylarsinoxyd $C_9H_{21}OAs = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_3AsO$. *B.* Durch Erhitzen von Tetrapropylarsoniumhydroxyd im Wasserstoffstrom (PARTHEIL, AMORT, GRONOVER, *Ar.* **237**, 136; vgl. MANNHEIM, *A.* **341**, 217). — $C_9H_{21}OAs + 2HgCl_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 60—60,5°.

4. Isoamylhydroxyarsin, Isoamylarsinoxyd $C_5H_{13}OAs = C_5H_{11} \cdot AsH \cdot OH$ bezw. $C_5H_{11} \cdot AsH_2O$.

Basisches Diisoamylarsenchlorid $C_{80}H_{176}OCl_6As_8 = (C_5H_{11})_2As \cdot O \cdot As(C_5H_{11})_2 + 6(C_5H_{11})_2AsCl$. *B.* Aus Isoamylchlorid und $AsCl_3$ durch Natrium in Äther in einer CO_2-Atmosphäre (DEHN, WILCOX, *Am.* **35**, 49). — Charakteristisch riechendes Öl. Kp_{33}: 148°; Kp_{750}: 263°. Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

Bis-[diisoamylarsen]-sulfid $C_{20}H_{44}SAs_2 = (C_5H_{11})_2As \cdot S \cdot As(C_5H_{11})_2$. *B.* Aus basischem Diisoamylarsenchlorid und H_2S in Gegenwart von Wasser (D., W., *Am.* **35**, 52). — Krystalle. F: 29—30°. Leicht löslich in Äther, CS_2, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser.

3. Arsinigsäuren.

[Verbindungen vom Typus $R \cdot As^{III}(OH)_2$ bezw. $R \cdot As^{V}H(OH)_3$ bezw. $R \cdot As^{V}H(:O) \cdot OH$.]

Vorbemerkung. In der Literatur werden die Säuren $R \cdot As(:O)(OH)_2$ als Alkylarsinsäuren bezeichnet; die in der Literatur ebenfalls übliche Bezeichnung der Säuren $(R)(R')As(:O) \cdot OH$ als Dialkylarsinsäuren ist daher inkorrekt und sollte durch die Bezeichnung Dialkylarsinigsäuren ersetzt werden (vgl. auch DEHN, MC GRATH, *Am. Soc.* **28**, 347). Im folgenden werden beide Bezeichnungen nebeneinander gebraucht.

1. Methanarsinigsäure, Methylarsinigsäure $CH_5O_2As = CH_3 \cdot As(OH)_2$ bezw. $CH_3 \cdot AsH(:O) \cdot OH$.

Methylarsinigsäureanhydrid, Methylarsenmonoxyd (in der Literatur „Methylarsinoxyd" genannt) $CH_3OAs = CH_3 \cdot AsO$. *B.* Aus Methylarsendichlorid und wäßr. Kaliumcarbonatlösung (BAEYER, *A.* **107**, 282). Durch Kochen einer Benzollösung von Methylarsendijodid mit trockner Soda (AUGER, *C. r.* **142**, 1152). Bei der Einw. von trocknem Sauerstoff auf Methylarsin (PALMER, DEHN, *B.* **34**, 3597; DEHN, *Am.* **33**, 124). Durch Reduktion einer wäßr. Lösung von methylarsinsaurem Natrium (S. 614) mit Schwefeldioxyd (A., *C. r.* **137**, 926). — Würfel (aus Schwefelkohlenstoff). F: 95° (AU.; BA.). Zersetzt sich beim Destillieren (BA.). Etwas flüchtig mit Wasserdämpfen (BA.). — Wird durch Jod zu Methylarsinsäure oxydiert (BOUGAULT, *C.* **1907** II, 1359). Durch Zusatz von überschüssiger Jodwasserstoffsäure zu der alkoh. Lösung des Oxyds entsteht Methylarsendijodid (BA.). Liefert bei der Einw. von Methyljodid und Natriumhydroxyd in Gegenwart von Methylalkohol Natriumkakodylat (S. 612) (AUGER, *C. r.* **137**, 926). Bei der Einw. von Methylarsin entsteht ein hellrotes festes Produkt (DEHN, *Am.* **40**, 108).

Dimethylarsinigsäure, Kakodylsäure, „Dimethylarsinsäure" („Alkargen") $C_2H_7O_2As = (CH_3)_2AsO \cdot OH$. *B.* Bei der Oxydation von Kakodyloxyd an der Luft oder besser durch Quecksilberoxyd unter Wasser (BUNSEN, *A.* **46**, 2). Entsteht auch bei der Oxydation von Kakodyl und anderen Kakodylverbindungen (BU., *A.* **46**, 2). Das Natriumsalz entsteht aus Methylarsenoxyd (s. o.) durch Behandlung mit Methyljodid und Natriumhydroxyd in Methylalkohol (AUGER, *C. r.* **137**, 926).

Säulen. Triklin (BUNSEN, *Ann. d. Physik* **42**, 149; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 9). Geruchlos. F: 200° (BU., *A.* **46**, 11). Sehr leicht löslich in Wasser und sehr verd. Alkohol, löslich in absol. Alkohol, unlöslich in absol. Äther (BU., *Ann. d. Physik* **42**, 150). 100 Tle. Wasser lösen bei

22° 82,9 Tle. (DEHN, *Am. Soc.* **28**, 361). — Elektrolytische Dissoziationskonstante: v. ZAWIDZKI, *B.* **37**, 2292; vgl. dagegen HANTZSCH, *B.* **37**, 2707; JOHNSTON, *B.* **37**, 3625. Elektrisches Leitvermögen des Mg-Salzes: WALDEN, *Ph. Ch.* **1**, 533. Kakodylsäure ist eine einbasische Säure, deren wäßr. Lösung gegen Helianthin neutral, gegen Phenolphthalein sauer reagiert (IMBERT, *C. r.* **129**, 1245). Jedoch zeigt sie nach Leitfähigkeitsmessungen in geringem Grade die Neigung, Salze vom Typus $(CH_3)_2As(OMe^I)_2 \cdot OH$ zu bilden (H., *B.* **37**, 1080). Kakodylsäure ist ein amphoterer Elektrolyt (VELEY, *Soc.* **91**, 162; v. Z., *B.* **36**, 3325; **37**, 153, 2289; JOHNSTON, *B.* **37**, 3625). Nach HANTZSCH (*B.* **37**, 1076, 2705; vgl. auch MULLER, BAUER, *C. r.* **138**, 1099) liegen indessen den Salzen der Kakodylsäure mit Basen und denjenigen mit Säuren verschieden konstituierte Verbindungen zugrunde, nämlich den Salzen mit Basen die Verbindung $(CH_3)_2AsO \cdot OH$, den Salzen mit Säuren dagegen die Verbindung $(CH_3)_2As(OH)_3$. — Neutralisationswärme: IMBERT, *C. r.* **129**, 1245; BAUD, ASTRUC, *C. r.* **144**, 1346.

Kakodylsäure ist gegen Oxydationsmittel sehr beständig; rauchende Salpetersäure, Königswasser oder wäßr. Chromsäure wirken nicht ein (BUNSEN, *A.* **46**, 9). Auch Kaliumpermanganat ist ohne Wirkung (LA COSTE, *A.* **208**, 32). Zinnchlorür oder Zink reduzieren die Säure in wäßr. Lösung zu Kakodyloxyd (BU., *A.* **46**, 8). Beim Überleiten von trocknem Jodwasserstoff über Kakodylsäure entstehen Kakodyljodid, Wasser und Jod (BU., *A.* **46**, 9). Kakodylsäure gibt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wäßr. Lösung Kakodylsulfid (BU., *A.* **37**, 18). Dagegen entsteht beim Behandeln der alkoh. Lösung mit H_2S Kakodyldisulfid (BU., *A.* **37**, 18; **46**, 18). Schwefeldioxyd verändert Kakodylsäure in wäßr. Lösung nicht (BU., *A.* **46**, 8); dagegen liefert das Natriumsalz unter gleichen Bedingungen Kakodyloxyd (AUGER, *C. r.* **137**, 927). Kakodyloxyd entsteht auch beim Erwärmen einer Lösung von Kakodylsäure mit phosphoriger Säure (BU., *A.* **46**, 8). Bei der Einw. von Phosphortrichlorid oder bei der Behandlung mit der berechneten Menge unterphosphoriger Säure in salzsaurer Lösung entsteht Kakodylchlorid, während sich bei Anwendung eines Überschusses von unterphosphoriger Säure Kakodyl bildet (AU., *C. r.* **142**, 1152). Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf Kakodylsäure in Gegenwart von Äther entsteht Kakodyltrichlorid (BAEYER, *A.* **107**, 263). Kakodylsäure verbindet sich direkt mit Chlorwasserstoff zu $(CH_3)_2As(OH)_2Cl$ (BU., *A.* **46**, 35; vgl. HANTZSCH, *B.* **37**, 1081). Beim Erhitzen von Kakodylsäure im Chlorwasserstoffstrome entsteht Methylarsendichlorid (BAEYER, *A.* **107**, 272). Kakodylsäure bildet beim Mischen mit der äquimolekularen Menge $SbCl_3$ Dichlorantimonkakodylat $(CH_3)_2As(:O) \cdot O \cdot SbCl_2$ (S. 612) (BARTHE, MINET, *C. r.* **148**, 1609). Kakodylsäure wird durch schmelzendes Natriumhydroxyd zunächst bei 180° in Methan und methylarsinsaures Natrium, und dieses darauf bei 260° in ein weiteres Mol. Methan und Natriumarseniat zerlegt (AU., *C. r.* **146**, 1280). Beim Kochen von Kakodylsäure mit Natriumhypophosphit und Methyljodid in Gegenwart von etwas Salzsäure im CO_2-Strom entsteht Tetramethylarsoniumjodid (AU., *C. r.* **142**, 1152). — Kakodylsäure ist im Vergleich zur arsenigen Säure relativ ungiftig; doch wirkt sie nach HEFFTER (*C.* **1901** I, 1109) in größeren Mengen stark toxisch. Verhalten im Organismus: BUNSEN, *A.* **46**, 10; LEBAHN, zitiert bei SCHULZ, *B.* **12**, 22; MARSHALL, GREENE, *Am.* **8**, 128; IMBERT, BADEL, *C. r.* **130**, 581; HEFFTER, *C.* **1901** I, 1109; VITALI, *Boll. Chim. Farm.* **40**, 657; *C.* **1901** II, 1212; BLOEMENDAL, *Ar.* **246**, 608. Kakodylsäure findet therapeutische Verwendung u. a. gegen Anämie, Chlorose und Tuberkulose (vgl. z. B. VITALI, *Boll. Chim. Farm.* **40**, 657; SIBONI, *C.* **1902** I. 744). Literatur über Anwendung in der Therapie: NIERENSTEIN, AHRENS' Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Bd. XIX [Stuttgart 1913], S. 57 Anm. 3.

Analytisches. Durch den Kakodylgeruch, der auf Zusatz einer Lösung von Natriumhypophosphit zu einer Lösung von Kakodylsäure innerhalb 12 Stdn. auftritt, lassen sich selbst Spuren Kakodylsäure neben Methylarsinsäure, arseniger Säure und Arsensäure nachweisen (BOUGAULT, *C.* **1903** I, 539). Versetzt man eine Lösung von Kakodylsäure und Ammoniumnitrat mit einem geringen Überschuß an Salpetersäure, so entsteht eine rosarote Färbung (BARTHE, MINET, *C. r.* **148**, 1610). Kakodylsäure (wie auch andere Arsinigsäuren) bildet im wesentlichen lösliche Salze; sie gibt mit Magnesiamischung weder in der Kälte noch in der Siedehitze Niederschläge (Unterschied von Arsensäure und von Arsinsäuren) (BERTHEIM, Handbuch der organischen Arsenverbindungen [Stuttgart 1913], S. 23). Über das Verhalten der Kakodylsäure im MARSHschen Apparat vgl. VITALI, *C.* **1903** II, 1416. Nachweis und Bestimmung im Harn: IMBERT, BADEL, *C. r.* **130**, 581; BARTHE, PÉRY, *C.* **1901** I, 801; HEFFTER, *C.* **1901** I, 1109; VITALI, *C.* **1901** II, 1212. Zum toxikologischen Nachweis vgl. auch GANASSINI, *C.* **1903** I, 787.

Verbindungen der Kakodylsäure mit Säuren, Basen und Salzen.

Basisches Fluorid $(CH_3)_2As(OH)_2F + (CH_3)_2AsF_3$. *B.* Durch Auflösen von Kakodylsäure in konz. Flußsäure (BUNSEN, *A.* **46**, 45). Zerfließliche Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Basisches Chlorid $C_2H_7O_2As + HCl = (CH_3)_2As(OH)_2Cl$. Zur Konstitution vgl. HANTZSCH, *B.* **37**, 1081. *B.* Man dunstet eine Lösung von Kakodylsäure in rauchender Salzsäure bei gewöhnlicher Temp. ein (BU., *A.* **46**, 30). Zerfließliche Blätter. Wird

durch Wasser in die Komponenten gespalten. — Neutrales Chlorid, Dimethylarsentrichlorid, Kakodyltrichlorid $C_2H_6Cl_3As = (CH_3)_2AsCl_3$. *B.* Aus Kakodylsäure und Phosphorpentachlorid in Äther (BAEYER, *A.* **107**, 263). Aus Kakodylchlorid und Chlor in CS_2 (BA.). Säulen (aus Äther). Raucht an der Luft. Löst sich unzersetzt in absol. Äther und CS_2. Spaltet sich schon bei 40—50° in Methylarsendichlorid und CH_3Cl. Wird durch absol. Alkohol oder auch feuchten Äther unter Bildung von $(CH_3)_2As(OH)_2Cl$ zersetzt. Zerfällt durch Wasser in Kakodylsäure und Salzsäure. — Basisches Bromid $C_2H_7O_2As + HBr = (CH_3)_2As(OH)_2Br$; vgl. darüber BU., *A.* **46**, 41.

Lithiumsalz. Weißes Krystallpulver. Löslich in Wasser und Alkohol (SIBONI, *Boll. Chim. Farm.* **41**, 75; *C.* **1902** I, 744). — $NaC_2H_6O_2As$. Prismatische Krystalle mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol); das Handelsprodukt enthält meist 2 bis 3 H_2O (S.). Zerfließlich, leicht löslich in Wasser und Alkohol (S.; BU., *A.* **46**, 16). Hydrolyse in wäßr. Lösung: HANTZSCH, *B.* **37**, 1076. — $KC_2H_6O_2As + H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol, unlöslich in Äther (S.). Sehr zerfließlich (S.; BU.). — $AgC_2H_6O_2As + 2C_2H_7O_2As$. *B.* Man behandelt Kakodylsäure mehrere Tage mit Silbercarbonat in der Wärme, dampft ein und zieht mit Wasser aus (BU.). Undeutliche Krystalle. — $AgC_2H_6O_2As$. *B.* Aus Kakodylsäure und Silberoxyd (BU.). Lange Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (BU.; S.) und Alkohol (S.). — $AgC_2H_6O_2As + AgNO_3$. *B.* Aus Kakodylsäure und Silbernitrat in Alkohol (BU.). Schuppen. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. Schwärzt sich am Licht, beim Kochen mit Wasser oder beim Erhitzen auf 100°. — $Ca(C_2H_6O_2As)_2 + 9H_2O$. Weiße Nadeln. Wird bei 115° wasserfrei. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol (S.). — Bariumsalz. *B.* Zu einem fein zerriebenen Gemisch gleicher Teile von krystallisiertem Barythydrat und Kakodylsäure fügt man Barytwasser bis zur schwach alkal. Reaktion, neutralisiert das Filtrat mit einem Kryställchen Kakodylsäure, verdampft im Vakuum und trocknet bei 115—120° (ANNONI, *C.* **1905** II, 751). Krystallpulver. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in absol. Alkohol; sehr zerfließlich (S.). — Quecksilbersalz. *B.* Aus Kakodylsäure und gelbem HgO in absol. Alkohol (S.; vgl. BU.). Zerfließliche Prismen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Äther (S.). Wird durch warmes Wasser zersetzt (S.).

$C_2H_7O_2As + HgCl_2$ (?). Zur Zusammensetzung vgl. GMELIN, *Gm.* **2**, 64. *B.* Aus Kakodylsäure und $HgCl_2$ in Alkohol (BU., *A.* **46**, 40). Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser. $Cl_2Sb \cdot C_2H_6O_2As$. *B.* Man mischt je 0,02 Mol.-Gew. Kakodylsäure und $SbCl_3$ miteinander, setzt nach eingetretener Verflüssigung 95%igen Alkohol zu und erwärmt auf 50° (BARTHE, MINET, *C. r.* **148**, 1609). Nadeln. Unlöslich in Wasser, löslich in siedendem absol. Alkohol zu 0,5%; läßt sich aus siedendem 95%igem Alkohol, der 1% HCl enthält, gut krystallisieren. Wird durch kaltes Wasser sehr langsam, durch siedendes rascher zersetzt. — Ferrosalz. Geht leicht in das Ferrisalz über; seine Lösung gibt mit Citronensäure eine Grünfärbung, die auch beim Eindampfen der Lösung bestehen bleibt (S.).

Bis-[dijodmethyl]-arsinigsäure, Tetrajodkakodylsäure $C_2H_3O_2I_4As = (CHI_2)_2AsO \cdot OH$ s. Bd. II, S. 94.

Thiomethylarsinigsäureanhydrid, Methylarsenmonosulfid $CH_3SAs = CH_3 \cdot AsS$. *B.* Aus Methylarsendichlorid und Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Wasser (BAEYER, *A.* **107**, 279). — Blättchen oder kleine Säulen (aus Alkohol + CS_2). F: 110°. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol und Äther, sehr leicht in CS_2.

Dithiodimethylarsinigsäure, Dithiokakodylsäure $C_2H_7S_2As = (CH_3)_2AsS \cdot SH$. *B.* Die Salze entstehen aus kakodylsauren Salzen durch H_2S oder durch Einw. von Metallsalzen auf Kakodyldisulfid (BUNSEN, *A.* **46**, 21). — Die freie Dithiokakodylsäure ist unbekannt. — $CuC_2H_6S_2As$. Eigelbes unlösliches Pulver. — $AuC_2H_6S_2As$. Gelblichweißes unlösliches Pulver. — $Pb(C_2H_6S_2As)_2$. Farblose Schuppen. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol. — $Sb(C_2H_6S_2As)_3$ (?). Hellgelbe kurze Nadeln. — $Bi(C_2H_6S_2As)_3$. Goldgelbe Schuppen. Sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

2. Äthanarsinigsäure, Äthylarsinigsäure $C_2H_7O_2As = C_2H_5 \cdot As(OH)_2$ bezw. $C_2H_5 \cdot AsH(:O) \cdot OH$.

Diäthylarsinigsäure $C_4H_{11}O_2As = (C_2H_5)_2AsO \cdot OH$. *B.* Aus Bis-diäthylarsen (S. 616) durch spontane Oxydation an der Luft in alkoh. Lösung oder durch Behandlung mit Quecksilberoxyd in Gegenwart von Wasser (LANDOLT, *A.* **92**, 365). — Zerfließliche Blättchen. F: ca. 190°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther. — Sehr beständig; wird von konz. Salpetersäure oder Königswasser nicht angegriffen. — $Ba(C_4H_{10}O_2As)_2 + C_4H_{11}O_2As + 2H_2O$. Krystallinisch, sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

3. Propan-arsinigsäure-(1), Propylarsinigsäure $C_3H_9O_2As = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot As(OH)_2$ bezw. $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot AsH(:O) \cdot OH$.

Dipropylarsinigsäure $C_6H_{15}O_2As = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2AsO \cdot OH$. *B.* Durch Destillation von Tetrapropylarsoniumhydroxyd und Stehenlassen des Destillats an der Luft (PARTHEIL, AMORT, GRONOVER, *B.* **31**, 596; *Ar.* **237**, 135; vgl. MANNHEIM, *A.* **341**, 217). — Farblose Kryställchen (aus Ligroin). F: 123°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwer in kaltem, leichter in heißem Ligroin.

4. Isoamylarsinigsäure $C_5H_{13}O_2As = C_5H_{11} \cdot As(OH)_2$ bezw. $C_5H_{11} \cdot AsH(:O) \cdot OH$.

Diisoamylarsinigsäure $C_{10}H_{23}O_2As = (C_5H_{11})_2AsO \cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Brom und Wasser auf Diisoamylarsenchlorid (DEHN, WILCOX, *Am.* **35**, 52). — Schuppen mit $2H_2O$ (aus Wasser). F: 153—154°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Wasser, unlöslich in Äther. Gibt bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure Diisoamylarsin. — Chloriddibromid, Diisoamylarsenchloriddibromid $C_{10}H_{22}ClBr_2As = (C_5H_{11})_2AsClBr_2$. *B.* Entsteht, wenn eine Lösung von basischem Diisoamylarsenchlorid (S. 610) in trocknem Äther mit Brom behandelt wird, bis keine Entfärbung eintritt (D., W., *Am.* **35**, 51). — Krystallinische, wie Chloralhydrat riechende Substanz. F: 124—125°. Leicht löslich in Äther und $CHCl_3$, schwer in Benzol. Wasser löst langsam, Ammoniak schnell unter Bildung von Diisoamylarsinigsäure.

4. Arsinsäuren.

[Verbindungen vom Typus $R \cdot As(OH)_4$ bezw. $R \cdot As(:O)(OH)_2$.]

1. Methanarsinsäure, Methylarsinsäure (neuerdings auch Methylarsonsäure [vgl. DEHN, MC GRATH, *Am. Soc.* **28**, 347] genannt) $CH_5O_3As = CH_3 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Das Silbersalz entsteht aus Methylarsendichlorid durch Behandlung mit Silberoxyd und Wasser (BAEYER, *A.* **107**, 286). Das Quecksilbersalz erhält man durch Einw. von Quecksilberoxyd auf die warme wäßr. Lösung von Methylarsenmonoxyd (BAEYER). Das Natriumsalz entsteht aus Natriumarsenit und Methyljodid in wäßr.-alkoh. Lösung (G. MEYER, *B.* **16**, 1440; KLINGER, KREUTZ, *A.* **249**, 149; vgl. auch DEHN, *Am.* **33**, 136). Methylarsinsäure entsteht ferner bei der Einw. von Sauerstoff auf Methylarsin bezw. Methylarsenmonoxyd (PALMER, DEHN, *B.* **34**, 3597; DEHN, *Am.* **33**, 124). Durch Oxydation von Methylarsenmonoxyd oder von Methylarsendijodid durch Jod (BOUGAULT, *C.* **1907** II, 1359). — Tafeln (aus Alkohol). Monoklin-prismatisch (DUFET, *C.* **1902** II, 1498; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 8). Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol (BAEYER, *A.* **107**, 290). Starke zweibasische Säure, die Kohlensäure austreibt (BAEYER). Neutralisationswärme und Lösungswärme: ASTRUC, BAUD, *C. r.* **139**, 212. Verhalten zu Indicatoren: A., *C. r.* **134**, 660; A., BAUD, *C. r.* **139**, 214. — Methylarsinsäure geht beim Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 130° in Pyromethylarsinsäure $[CH_3 \cdot AsO(OH)]_2O$ über (BAUD, *C. r.* **139**, 411). Analog liefert das Mononatriumsalz Natriumpyromethylarsinat, das Dinatriumsalz beim Erhitzen im Kohlendioxydstrom auf 140° ein Gemisch von Natriumcarbonat und Natriumpyromethylarsinat (BAUD). Bei der Reduktion von methylarsinsaurem Natrium mit amalgamiertem Zinkstaub und Salzsäure entsteht Methylarsin (PALMER, DEHN, *B.* **34**, 3597; DEHN, *Am.* **33**, 124). Reduziert man das Natriumsalz in wäßr. Lösung mit Schwefeldioxyd, so entsteht Methylarsenmonoxyd $CH_3 \cdot AsO$ (AUGER, *C. r.* **137**, 926). Methylarsinsaures Natrium liefert bei der Reduktion mit Schwefeldioxyd in der Kälte in Gegenwart von Kaliumjodid und Salzsäure Methylarsendijodid (AU., *C. r.* **142**, 1151). Durch Einw. von überschüssigem Phosphortrichlorid auf Methylarsinsäure unter Kühlung entsteht Methylarsendichlorid (AU., *C. r.* **142**, 1152). Beim Erhitzen von methylarsinsaurem Natrium mit Natriumhypophosphit und verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbade entsteht Methylarsenik $(CH_3As)_4$ (S. 614) (AU., *C. r.* **138**, 1705). Das Natriumsalz liefert mit konz. Jodwasserstoffsäure Methylarsentetrajodid $CH_3 \cdot AsI_4$ [rotbraune sechsseitige Tafeln] (KLINGER, KREUTZ, *A.* **249**, 152). Beim Behandeln der warmen, stark sauren Lösung des Natriumsalzes mit Schwefelwasserstoff entsteht Methylarsendisulfid (S. 614) (KL., KR.). Methylarsinsäure wird durch schmelzendes Natriumhydroxyd bei 250—280° in Methan und Natriumarsenat zerlegt (AU., *C. r.* **146**, 1280). Wird eine durch $NaHCO_3$ gesättigte, siedende Methylarsinsäurelösung mit der äquimolekularen Menge Antimontrichlorid versetzt, so scheidet sich die Verbindung $CH_3 \cdot AsO(O \cdot SbO)_2$ ab (BARTHE,

MINET, *C. r.* **148**, 1610). Verbindungen mit Eisenperoxydhydrat: LEPRINCE, *C.* **1903** I, 280. Methylarsinsäure gibt mit den meisten Alkaloiden charakteristische Niederschläge (VITALI, *C.* **1905** I, 1699). — Methylarsinsaures Natrium ist verhältnismäßig ungiftig und wird unter dem Namen „Arrhenal" therapeutisch verwandt; nach GAUTIER (*C. r.* **134**, 329) soll es bei Malaria von spezifischer Wirkung sein. Verhalten im Organismus: MOUNEYRAT, *C. r.* **136**, 696, 832; *Bl.* [3] **29**, 546; vgl. auch D'EMILIO jun., *C.* **1902** II, 1277.

Analytisches. Nachweis von Arrhenal und Unterscheidung von Kakodylsäure: VITALI, *C.* **1903** II, 1416; BOUGAULT, *C.* **1907** II, 1116. Verhalten von Arrhenal im MARSHschen Apparat: VITALI, *C.* **1903** II, 1416. Bestimmung von Arrhenal: ADRIAN, TRILLAT, *C. r.* **134**, 1231; D'EMILIO jun., *C.* **1902** II, 1277.

Salze. $NaCH_4O_3As + 3H_2O$. *B.* Durch Eindunsten einer wäßr. Lösung äquimolekularer Mengen von freier Säure und Dinatriumsalz bei gewöhnlicher Temperatur (ASTRUC, BAUD, *C. r.* **139**, 212). Wird bei 130° wasserfrei. Lösungswärme, Neutralisationswärme, Bildungswärme: ASTRUC, BAUD. — $Na_2CH_3O_3As$ („Arrhenal"). Enthält nach ASTRUC (*C. r.* **134**, 660) $5H_2O$, nach ADRIAN, TRILLAT (*C. r.* **134**, 1231) $6H_2O$. Lösungswärme, Bildungswärme, Hydratationswärme: ASTRUC, BAUD. — $Ag_2CH_3O_3As$. Perlmutterglänzende Krystalle (BAEYER, *A.* **107**, 288; KLINGER, KREUTZ, *A.* **249**, 152). — $MgCH_3O_3As + 5H_2O$. Krystalle. 1 Liter Wasser löst 2,118 g bei 22° und 3,085 g bei 99° (DEHN, *Am.* **33**, 136). — $CaCH_3O_3As + H_2O$ (bei 160°). Krystallinisch (KL., KR.). Wird aus der Lösung in verdünnter Essigsäure durch Ammoniak krystallinisch gefällt (MEYER, *B.* **16**, 1442). — $BaCH_3O_3As + 5H_2O$. Wird aus der wäßr. Lösung durch Alkohol in wasserfreien Nadeln gefällt (BAEYER, *A.* **107**, 287). Unlöslich in Alkohol. — $(OSb)_2CH_3O_3As$. Krystallinisches Pulver; unlöslich in Wasser, wird durch kaltes Wasser langsam, durch siedendes rasch zersetzt (BARTHE, MINET, *C. r.* **148**, 1610).

Methylarsenik $C_4H_{12}As_4 = (CH_3As)_4$. Kryoskopisch ermitteltes Mol.-Gew. in Benzol: 300—340. — *B.* Durch Erhitzen von methylarsinsaurem Natrium mit Natriumhypophosphit und verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (AUGER, *C. r.* **138**, 1706). — Hellgelbes schweres Öl von stark lauchartigem Geruch. Kp_{15}: 190°. Nicht mischbar mit Wasser, schwer löslich in Alkohol, ziemlich in siedendem Eisessig, leicht in Benzol. — Wird durch Spuren Chlorwasserstoff fast augenblicklich zu einem braunen unlöslichen Produkt polymerisiert. Salpetersäure wirkt anfangs ebenso, oxydiert aber dann energisch zu Methylarsinsäure. Methylarsenik oxydiert sich langsam an der Luft, rasch in Benzol-Lösung. Die Halogene reagieren lebhaft unter Bildung der entsprechenden Halogenderivate $CH_3 \cdot AsHlg_2$. Wird von heißer konz. Schwefelsäure unter Bildung von SO_2 und Methylarsenmonoxyd gelöst. Beständig gegen Alkalien. Methyljodid reagiert in der Kälte unter Bildung von $CH_3 \cdot AsI_2$ und $(CH_3)_4AsI$.

Anhydrid der Methylarsinsäure, Pyromethylarsinsäure $C_2H_8O_5As_2 = CH_3 \cdot AsO(OH) \cdot O \cdot AsO(OH) \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Methylarsinsäure im Wasserstoffstrom auf 130° (BAUD, *C. r.* **139**, 411). — Lösungswärme, Bildungswärme: B. — Zerfällt beim Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 170—180° in Methylalkohol und As_2O_3. Regeneriert in Gegenwart von Wasser Methylarsinsäure. — Natriumsalz. *B.* Durch Erhitzen des Mononatriumsalzes der Methylarsinsäure (B.).

Methylarsentetrachlorid $CH_3Cl_4As = CH_3 \cdot AsCl_4$ s. S. 601.

Dijodmethylarsinsäure $CH_3O_3I_2As = CHI_2 \cdot AsO(OH)_2$ s. Bd. II, S. 94.

Dithiomethylarsinsäureanhydrid, Methylarsendisulfid $CH_3S_2As = CH_3 \cdot AsS_2$. *B.* Beim Einleiten von H_2S in eine angesäuerte Lösung von Methylarsinsäure (G. MEYER, *B.* **16**, 1440; KLINGER, KREUTZ, *A.* **249**, 153). — Gelbe gummiartige Masse (aus Chloroform). Riecht sehr widrig; sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in CS_2 und Chloroform; ziemlich leicht löslich in Natronlauge, schwer in Ammoniak und daraus durch Salzsäure fällbar (KL., KR.). — Liefert beim Erhitzen Trimethylarsinsulfid (S. 609) (DEHN, *Am.* **33**, 135). Wird durch verd. Salpetersäure zu Methylarsinsäure oxydiert (KL., KR.).

2. Äthanarsinsäure, Äthylarsinsäure $C_2H_7O_3As = C_2H_5 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Bei längerem Erwärmen von Äthylarsendichlorid mit mäßig starker Salpetersäure (LA COSTE, *A.* **208**, 34). Durch Einw. von Äthyljodid auf Trinatriumarsenit in Gegenwart von Alkohol (AUGER, *C. r.* **137**, 927) oder auf Trikaliumarsenit in wäßr.-alkoh. Lösung (DEHN, *Am.* **33**, 132). Aus Äthylarsendisulfid (S. 615) durch Oxydation mit Salpetersäure (DEHN, *Am.* **33**, 134). — Krystalle (aus Alkohol). F: 99,5° (DEHN, MC GRATH, *Am. Soc.* **28**, 360). 100 Tle. Wasser lösen bei 27° 70 Tle., bei 40° 112 Tle.; 100 Tle. 95%iger Alkohol lösen bei 25° 39,4 Tle. (DEHN, MC GRATH, *Am. Soc.* **28**, 360). — Wird von $KMnO_4$ zum Teil ganz verbrannt, zum Teil in Essigsäure und Arsensäure gespalten (LA C.). Das Magnesiumsalz wird durch amalgamierten

Zinkstaub und alkoh. Salzsäure zu Äthylarsin reduziert (DEHN, *Am.* **33**, 143). Beim Einleiten von H_2S in die salzsaure Lösung entsteht Äthylarsendisulfid (DEHN, *Am.* **33**, 134). — $Ag_2C_2H_5O_3As$. Gelbliche perlmutterglänzende Schuppen (LA C.). — $MgC_2H_5O_3As + H_2O$ (?). Pulver. Löslich in Säuren, unlöslich in Alkalien; 1000 g Wasser lösen bei 22° 2,31 g; 1 Liter Alkohol löst bei 25° 0,3 g (DEHN, *Am.* **33**, 132).

Dithioäthylarsinsäureanhydrid, Äthylarsendisulfid $C_2H_5S_2As = C_2H_5 \cdot AsS_2$. *B.* Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine salzsaure Lösung von äthylarsinsaurem Magnesium (DEHN, *Am.* **33**, 133). — Viscöses hellgelbes Öl von eigentümlichem, unangenehmem Geruch. D^{24}: 1,836. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther; schwer löslich in Ligroin, leicht in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Sehr leicht löslich in Alkalien und Alkalisulfiden; unlöslich in konz. Salzsäure. — Beim Erhitzen auf 195° entsteht Triäthylarsinsulfid (S. 609). Wird durch Salpetersäure zu Äthylarsinsäure oxydiert.

3. Propanarsinsäure, Propylarsinsäure $C_3H_9O_3As = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus Trikaliumarsenit und Propyljodid in wäßr.-alkoh. Lösung (DEHN, MC GRATH, *Am. Soc.* **28** 352). — Nadeln (aus Alkohol). F: 125°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. 100 Tle. Wasser lösen bei 26° 43 Tle. — $MgC_3H_7O_3As + \frac{1}{2}H_2O$. Krystalle.

Dithiopropylarsinsäureanhydrid, Propylarsendisulfid $C_3H_7S_2As = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot AsS_2$. *B.* Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine salzsaure Lösung von propylarsinsaurem Magnesium (DEHN, MC GRATH, *Am. Soc.* **28**, 353). — Dickes hellgelbes Öl, das unterhalb —10° zu einer gummiartigen Masse erstarrt. D: 1,8.

4. Isoamylarsinsäure $C_5H_{13}O_3As = C_5H_{11} \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Analog der Propylarsinsäure (DEHN, MC GRATH, *Am. Soc.* **28**, 353). — Krystallschuppen. F: 194° (D., MC G.). 100 Tle. Wasser lösen bei 28° 0,82 Tle., 100 Tle. 95%iger Alkohol bei 21° 2,20 Tle.; unlöslich in Äther (D., MC G.). — Zersetzt sich bei 4-stdg. Erhitzen auf 285° unter Bildung von Isoamylalkohol, Arsentrioxyd und Wasser (DEHN, WILLIAMS, *Am.* **40**, 116).

Dithioisoamylarsinsäureanhydrid, Isoamylarsendisulfid $C_5H_{11}S_2As = C_5H_{11} \cdot AsS_2$. *B.* Analog dem Propylarsendisulfid (DEHN, MC GRATH, *Am. Soc.* **28**, 354). — Hellgelbes viscöses Öl, das auch im Kältegemisch nicht erstarrt und nicht unzersetzt destilliert.

5. Arsenanaloga der Hydrazine.

(Verbindungen vom Typus $R \cdot AsH \cdot AsH_2$.)

1. Arsenanalogon des Methylhydrazins $CH_6As_2 = CH_3 \cdot AsH \cdot AsH_2$.

Bis-dimethylarsen, Kakodyl $C_4H_{12}As_2 = (CH_3)_2As \cdot As(CH_3)_2$. (Das Mol.-Gew. ist vaporimetrisch bestimmt; vgl. BUNSEN, *A.* **42**, 32.) — *B.* Neben viel Kakodyloxyd bei der Destillation gleicher Teile Kaliumacetat und Arsentrioxyd (BUNSEN, *A.* **42**, 18; vgl. BAEYER, *A.* **107**, 282 Anm.). Beim Erhitzen von Kakodylchlorid mit Zink auf 100° in einer CO_2-Atmosphäre (BUNSEN, *A.* **42**, 26). Aus Kakodylsulfid oder Kakodylbromid und Quecksilber bei 200—300° (BU.). Neben anderen Produkten bei der Einw. von Methyljodid auf Arsennatrium (CAHOURS, RICHE, *A.* **92**, 361). Entsteht auch aus Dimethylarsin durch Einw. von Stickstofftetroxyd, wäßr. Chromsäure, Kaliumferricyanid oder Kakodylchlorid (DEHN, *Am.* **35**, 26, 28, 31, 35). Durch Einw. von überschüssigem Natriumhypophosphit auf Kakodylsäure in salzsaurer Lösung (AUGER, *C. r.* **142**, 1153). — Widerlich riechendes Öl, das bei —6° zu quadratischen Tafeln erstarrt (BU., *A.* **42**, 34). Kp: ca. 170° (BU.). Schwerer als Wasser und darin schwer löslich (BU.). — Zersetzt sich bei 2-stdg. Erhitzen auf 340° unter Bildung von Trimethylarsin und $(CH_3As)_x$ (DEHN, *Am.* **40**, 120; vgl. BUNSEN, *A.* **46**, 38). Entzündet sich an der Luft und in Chlorgas (BU.). Bei gemäßigtem Luftzutritt entstehen Kakodyloxyd und Kakodylsäure (BU.). Reduziert Mercurichlorid zu Mercurochlorid (BU.). Bei der elektrolytischen Reduktion entsteht Dimethylarsin (DEHN, *Am.* **40**, 97). Bei der Einw. von Zinn und Salzsäure entsteht amorphes dunkelrotes „Erytrarsin" $(CH_3As)_4 + As_2O_3$ (?) (vgl. DEHN, WILCOX, *Am.* **35**, 10) neben anderen Produkten (BU.). Kakodyl wird durch Chlorwasser in Kakodylchlorid verwandelt (BU.). Kakodyl verbindet sich direkt mit Schwefel zu Kakodylsulfid und Kakodyldisulfid (BU.). Methyljodid

wirkt auf Kakodyl unter Bildung von Tetramethylarsoniumjodid und Kakodyljodid; analog reagiert Äthyljodid (CAHOURS, *A.* **122**, 206).

2. Arsenanalogon des Äthylhydrazins $C_2H_8As_2 = C_2H_5 \cdot AsH \cdot AsH_2$.

Bis-diäthylarsen $C_8H_{20}As_2 = (C_2H_5)_2As \cdot As(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Arsennatrium und Äthyljodid, neben Triäthylarsin (LANDOLT, *A.* **89**, 319). Bei der Destillation von Diäthylarsenjodid (S. 609) mit Zinkamalgam (CAHOURS, RICHE, *A.* **92**, 365). — Höchst unangenehm riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die sich an der Luft entzündet (L.). Kp: 185° bis 190° (L.). Schwerer als Wasser (L.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (L.). — Verbindet sich wie Kakodyl direkt mit Sauerstoff, Schwefel und den Halogenen (L.). Reduziert Silber- und Quecksilberlösungen (L.). Gibt mit $HgCl_2$ in Alkohol die Verbindung $C_4H_{10}O_2Cl_3AsHg_2$ (s. u.) (L., *A.* **92**, 369).

Verbindung $C_4H_{10}O_2Cl_3AsHg_2 = (C_2H_5)_2AsCl_3 + 2HgO$ (?). *B.* Aus Bis-diäthylarsen und $HgCl_2$ in Alkohol bei Wasserbadtemperatur (L., *A.* **92**, 369). — Weißes krystallinisches Pulver. Sehr wenig löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, schwer in Alkohol.

Verbindung $C_8H_{22}OCl_8As_2Hg_4 = (C_2H_5)_2AsH \underset{O}{-} AsH(C_2H_5)_2 + 4HgCl_2$ (?) s. bei Diäthylarsin, S. 602.

XXI. C-Antimon-Verbindungen.

1. Stibine.

(Verbindungen vom Typus $R \cdot SbH_2$.)

1. Stibinomethan, Methylstibin $CH_5Sb = CH_3 \cdot SbH_2$.

Trimethylstibin, Antimontrimethyl $C_3H_9Sb = (CH_3)_3Sb$. *B.* Durch Destillation von Tetramethylstiboniumjodid mit Antimonkalium im Kohlendioxydstrom (LANDOLT, *J. pr.* [1] **84**, 330; *J.* **1861**, 569). — *Darst.* Aus 18,9 g Antimontrichlorid und Methylmagnesiumjodid (aus 6,1 g Mg und 35,5 g CH_3I) in Äther (HIBBERT, *B.* **39**, 160). — Leicht bewegliche Flüssigkeit von zwiebelartigem Geruch. Kp_{760}: 80,6° (korr.) (L.). D_{15}: 1,523 (L.). Sehr wenig löslich in Wasser und verd. Alkohol, leicht in Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff (L.). — Oxydiert sich leicht an der Luft, entzündet sich aber nur bei Anwendung größerer Quantitäten (L.). Im Chlorgase tritt Entzündung ein (L.). Scheidet aus Gold-, Silber- und Quecksilbersalzlösungen die Metalle ab (L.). Verbindet sich direkt mit Schwefel und den Halogenen (L.). Liefert mit Jodcyan in äther. Lösung bei —20° ein nicht isolierbares Additionsprodukt, das durch Wasser oder Alkohol in Trimethylstibinoxyjodid $(CH_3)_3SbI_2 + (CH_3)_3SbO$ (S. 620) übergeht (HANTZSCH, HIBBERT, *B.* **40**, 1514).

Tetramethylstiboniumhydroxyd $C_4H_{13}OSb = (CH_3)_4Sb \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Trimethylstibin und Methyljodid; man erhält es daher bei der Destillation von Methyljodid mit Antimonnatrium (1 Tl. Na, 4 Tle. Sb), indem das übergehende Gemenge von Methyljodid und Trimethylstibin sich in der Vorlage vereinigt (LANDOLT, *J. pr.* [1] **84**, 329; *A.* **84**, 44). Die freie Base wird aus dem Jodid durch Behandlung mit Silberoxyd erhalten (L., *A.* **84**, 50). — Zerfließliche krystallinische Substanz, welche dem Ätzkali gleicht. Sublimiert zum Teil unzersetzt (L., *A.* **84**, 51). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (L., *A.* **84**, 50). Reagiert stark alkalisch, macht die Haut schlüpfrig und zieht an der Luft Wasser und Kohlensäure an (L., *A.* **84**, 50). Die wäßr. Lösung bildet mit Salzsäure Nebel (L., *A.* **84**, 51). Elektrische Leitfähigkeit: BREDIG, *Ph. Ch.* **13**, 300. Fällt Metalloxyde, sogar Baryt (L., *A.* **84**, 51). Bildet mit Säuren neutrale und saure, krystallisierende Salze, die nicht brechenerregend wirken (L., *A.* **84**, 47, 49). — Verhalten einer wäßr. Lösung des Jodids bei der Elektrolyse: L., *A.* **84**, 56. — Salze. $C_4H_{12}Sb \cdot Cl$. Sechsseitige Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Äther (LANDOLT, *A.* **84**, 59). — $C_4H_{12}Sb \cdot Br$. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (L.). — $C_4H_{12}Sb \cdot I$. Sechsseitige hexagonale (VOM RATH, *Ann. d. Physik* **110**, 115) Tafeln. Löst sich in 3,3 Tln. Wasser bei 23° (L.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (L.). — $(C_4H_{12}Sb)_2S$. Amorphes grünes Pulver. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (L.). Oxydiert sich rasch an der Luft (L.). — $C_4H_{12}Sb \cdot ClO_3$. Reguläre Würfel (FOCK, *Z. Kr.* **25**, 348). — $C_4H_{12}Sb \cdot IO_3 + 2H_2O$. Farblose Nadeln (F.). — $C_4H_{12}Sb \cdot IO_4$. Reguläre Krystalle (F.). — $(C_4H_{12}Sb)_2SO_4 + 5H_2O$. Krystalle. Schmilzt wasserfrei bei 150°. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (L.). — $C_4H_{12}Sb \cdot SO_4H$. Vierseitige Tafeln. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Äther (L.). — $(C_4H_{12}Sb)_2CrO_4$. Hellgelbe Krystallkörner. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (WESTPHAL, Dissertation [Berlin 1895], S. 28). — $C_4H_{12}Sb \cdot CrO_4H$. Rote reguläre (F.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **2**, 310) Krystalle. Löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (W.). — $C_4H_{12}Sb \cdot NO_3$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Äther (L.). — Cyanid $C_4H_{12}Sb \cdot CN + H_2O$. Rhombische (pseudotetragonale) (F.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 235) Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (W.). — Oxalat. Wasserhaltige zerfließliche Krystalle. Leicht löslich

in Wasser, löslich in Alkohol (L.). — Malat $(C_4H_{12}Sb)_2C_4H_4O_5$. Hexagonale (F.) Tafeln. F: 70° (Zers.); leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (W.). — Saures Tartrat. Nadeln. Sehr wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (W.; vgl. L.). — Tetramethylstibonium-antimonyl-tartrat $(C_4H_{12}Sb)(SbO)C_4H_4O_6$. Weißes Krystallpulver. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (W.). — Ferrocyanid $(C_4H_{12}Sb)_4Fe(CN)_6 + 12H_2O$. Monoklin prismatische (F.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 330), gelbliche Krystalle. Wird bei 100° wasserfrei (W.). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (W.). — Ferricyanid $(C_4H_{12}Sb)_3Fe(CN)_6 + H_2O$. Gelbe Blättchen. Wird bei 100° wasserfrei (W.). — Chloroplatinat $2C_4H_{12}Sb\cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbes Krystallpulver. Sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (L.).

2. Stibinoäthan, Äthylstibin $C_2H_7Sb = C_2H_5\cdot SbH_2$.

Triäthylstibin, Antimontriäthyl $C_6H_{15}Sb = (C_2H_5)_3Sb$. *B.* Aus Antimonkalium und Äthyljodid (Löwig, Schweizer, *A.* **75**, 315). Aus Antimontrichlorid und Zinkdiäthyl (A. W. Hofmann, *A.* **103**, 357) oder Quecksilberdiäthyl (Buckton, *Soc.* **16**, 22; *J.* **1863**, 470). Durch Destillation von Triäthylstibindijodid (S. 620) mit Zink (Buckton, *Soc.* **13**, 118; *J.* **1860**, 373). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit von zwiebelartigem Geruch, die bei —29° noch nicht erstarrt (L., Sch., *A.* **75**, 323). Kp_{730}: 158,5° (L., Sch., *A.* **75**, 327). D^{16}: 1,3244 (L., Sch., *J.* **1850**, 471). Leicht löslich in Alkohol und Äther (L., Sch., *A.* **75**, 323). — Entzündet sich an der Luft und verbrennt mit weißer Flamme (L., Sch., *A.* **75**, 323). Mit rauchender Salzsäure entsteht Triäthylstibindichlorid und Wasserstoff (L., Sch., *A.* **75**, 342).

Methyltriäthylstiboniumhydroxyd $C_7H_{19}OSb = (C_2H_5)_3(CH_3)Sb\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Triäthylstibin und Methyljodid in Gegenwart von Wasser (Friedländer, *J.* **1857**, 423); aus dem Jodid erhält man durch Silberoxyd die freie Base. — Gelbliches, nicht flüchtiges Öl von stark alkal. Reaktion. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Treibt Ammoniak aus seinen Salzen aus und fällt viele Metalloxyde. — Salze. $C_7H_{18}Sb\cdot Cl$. Nadeln. — $C_7H_{18}Sb\cdot I$. Luftbeständige Säulen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Äther. Löslich in ca. 2 Tln. Wasser bei 20°. — $(C_7H_{18}Sb)_2SO_4$. Äußerst zerfließlich. F: 100°. — Nitrat. Wasserfreie Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — Formiat. $C_7H_{18}Sb\cdot CHO_2$. Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, ziemlich in heißem Wasser. — Acetat. Wasserfreie Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — Oxalat $(C_7H_{18}Sb)_2C_2O_4$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Dioxalat $C_7H_{18}Sb\cdot C_2O_4H$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_7H_{18}Sb\cdot I + HgI_2$. Gelbe Tafeln. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — $2C_7H_{18}Sb\cdot I + 3HgI_2$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

Tetraäthylstiboniumhydroxyd $C_8H_{21}OSb = (C_2H_5)_4Sb\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Triäthylstibin und Äthyljodid in Gegenwart von Wasser bei 100° (Löwig, *A.* **97**, 323). Eine Doppelverbindung des Jodids mit HgI_2 entsteht durch Erhitzen von Äthyljodid mit Antimonquecksilber Sb_2Hg_3 im geschlossenen Rohr auf 183° (Partheil, Mannheim, *Ar.* **238**, 174). — Die durch Silberoxyd aus den Salzen erhaltene freie Base ist ein dickes Öl von stark alkal. Reaktion. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (L.). Starke Base, die sich mit Schwefelwasserstoff ohne Bildung von Antimonsulfid verbindet (L.). — Die meist zerfließlichen Salze krystallisieren und schmecken bitter (L.). — $C_8H_{20}Sb\cdot Cl$ (bei 100°). Zerfließliche (L.; P., M.) Nadeln. Leicht löslich in Alkohol (L.). — $C_8H_{20}Sb\cdot Br$ (bei 100°). Wasserhaltige, nicht zerfließliche Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (L.). — $C_8H_{20}Sb\cdot I + \frac{1}{3}H_2O$. Weiße Nadeln. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, sehr wenig in Äther (P., M.). — $C_8H_{20}Sb\cdot I + 1\frac{1}{2}H_2O$. Säulen. 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 19,02 Tle. wasserfreies Salz (L.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther (L.). — $(C_8H_{20}Sb)SO_4$. Äußerst zerfließliche, kleine Krystalle (L.). — $C_8H_{20}Sb\cdot NO_3$ (bei 100°). Zerfließliche lange Nadeln (L.). — Oxalat. $(C_8H_{20}Sb)_2C_2O_4$. Krystallinisch (L.). — $C_8H_{20}Sb\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. F: 178°. Löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Wasser und Äther (P., M.). — $4C_8H_{20}Sb\cdot Cl + 3HgCl_2$. Weißes Pulver. Schwer löslich in Wasser (L.). — $4C_8H_{20}Sb\cdot I + 3HgI_2$. Weiße Säulen (aus Alkohol). Schwer löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther (L.). — $C_8H_{20}Sb\cdot I + HgI_2$. Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 93—95°; unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol und in Aceton (P., M.). — $2C_8H_{20}Sb\cdot Cl + 3HgCl_2$. Weiße Blätter. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (L.). — $2C_8H_{20}Sb\cdot I + 3HgI_2$. Weiße Säulen (aus Alkohol). F: ca. 70°. Unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in kochendem Alkohol (L.). — $C_8H_{20}Sb\cdot Cl + 4HgCl_2$. Weiße Krystalle (aus Wasser). F: 141—142°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther (P., M.). — $3C_8H_{20}Sb\cdot Br + 2BiBr_3$. Hellgelb (Jörgensen, *J. pr.* [2] **3**, 342). — $3C_8H_{20}Sb\cdot I + 2BiBr_3$. Gelb (J.). — $3C_8H_{20}Sb\cdot I + Bi_2ClI_5$ (J.). — $3C_8H_{20}Sb\cdot I + 2BiI_3$. Rote sechsseitige Tafeln (J.). — $C_8H_{20}Sb\cdot Cl + BiCl_3$. Hellgelb (J.). — $2C_8H_{20}Sb\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. Schwer löslich in

Alkohol (BUCKTON, *Soc.* **13**, 119; *J.* **1860**, 373; P., M.) und kaltem Wasser (P., M.), leichter in heißem salzsäurehaltigen Wasser und Aceton, unlöslich in Äther (P., M.). Zersetzt sich bei 141° (P., M.).

Sb.Sb-Dijod-äthylstibin, Äthyldijodstibin, Äthylantimondijodid $C_2H_5I_2Sb = C_2H_5 \cdot SbI_2$. *B.* Aus Äthylmagnesiumbromid und Antimontrichlorid in Äther erhält man ein Gemisch von $C_2H_5 \cdot SbCl_2$ und $C_2H_5 \cdot SbBr_2$; dieses behandelt man mit Salzsäure und überschüssigem Kaliumjodid (AUGER, BILLY, *C. r.* **139**, 599). — Goldgelbe Blättchen. F: 43°. Zersetzt sich gegen 200°. Riecht stechend und greift die Schleimhäute stark an. — Wird durch Wasser unter Bildung eines gelben Oxyjodids zersetzt. Wird durch Natriumcarbonat in sehr wenig lösliches Äthylantimon-monoxyd (Äthylstibinoxyd) $C_2H_5 \cdot SbO$ verwandelt.

3. 1-Stibino-propan Propylstibin $C_3H_9Sb = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SbH_2$.

Tetrapropylstiboniumhydroxyd $C_{12}H_{29}OSb = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_4Sb \cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von Antimonquecksilber Sb_2Hg_3 mit Propyljodid im geschlossenen Rohr auf 183° entsteht eine Doppelverbindung des Jodids mit Quecksilberjodid (PARTHEIL, MANNHEIM, *Ar.* **238**, 180). Das Jodid entsteht auch aus Antimonkalium und Propyljodid (P., M., *Ar.* **238**, 182). Beide Salze liefern mit Silberoxyd die freie Base. — Widerwärtig riechende, hygroskopische Masse. — Salze. Chlorid. Hygroskopische Nadeln. — Pikrat s. bei Pikrinsäure, Syst. No. 523. — $C_{12}H_{28}Sb \cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Nädelchen. F: 98°. Sehr leicht löslich in Aceton und warmem Alkohol, sehr wenig in Äther. — $C_{12}H_{28}Sb \cdot Cl + HgCl_2$. Seideglänzende Nadeln (aus Wasser). F: 120—121°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, sehr wenig in Äther. — $C_{12}H_{28}Sb \cdot I + HgI_2$. Gelbe säulenförmige Krystalle. F: 103,5°. Leicht löslich in Aceton, unlöslich in Wasser und Äther. — $2\,C_{12}H_{28}Sb \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbrote Oktaeder. F: 133° (Zers.). Leicht löslich in warmem Wasser, Alkohol und Aceton, sehr wenig in Äther.

4. Isoamylstibin $C_5H_{13}Sb = C_5H_{11} \cdot SbH_2$.

Triisoamylstibin, Antimontriisoamyl $C_{15}H_{33}Sb = (C_5H_{11})_3Sb$. *B.* Aus Antimonkalium und Isoamyljodid (CRAMER, *J.* **1855**, 590; BERLÉ, *A.* **97**, 316). — An der Luft rauchende, aber nicht selbstentzündliche dicke Flüssigkeit (C.; B.). D: 1,0587 (C.); D^{17}: 1,1333 (B.). Leicht löslich in Äther, schwer in absol. Alkohol, unlöslich in Wasser (B.). — Reagiert nicht mit Isoamyljodid bei 100° (B.).

2. Hydroxystibine.

[Verbindungen vom Typus $R \cdot Sb^{III}H \cdot OH$ bezw. $R \cdot Sb^{V}H_2O$ bezw. $R \cdot Sb^{V}H_2(OH)_2$.]

1. Methylhydroxystibin, Methylstibinoxyd $CH_5OSb = CH_3 \cdot SbH \cdot OH$ bezw. $CH_3 \cdot SbH_2O$.

Trimethylstibinoxyd $C_3H_9OSb = (CH_3)_3SbO$ bezw. seine Salze $(CH_3)_3SbAc_2$. *B.* Neben anderen Produkten beim langsamen Verdunsten einer äther. Lösung von Trimethylstibin an der Luft (LANDOLT, *J. pr.* [1] **84**, 332; *J.* **1861**, 570). Zur Reindarstellung zersetzt man das Sulfat $(CH_3)_3SbSO_4$ mit Barytwasser (L.). — Strahlig-krystallinische Masse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (L.). Gibt in wäßr. Lösung mit Metallsalzen Niederschläge (L.). — Salze. $(CH_3)_3SbCl_2 + (CH_3)_3SbO$. Formulierung nach HANTZSCH, HIBBERT (*B.* **40**, 1512): $[(CH_3)_3SbCl]_2O$. *B.* Aus den Komponenten (L.). Reguläre Oktaeder (L., vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 291). Löslich in Wasser und Alkohol. — $(CH_3)_3SbCl_2$ (Trimethylstibindichlorid). *B.* Aus Trimethylstibin und Chlor in Schwefelkohlenstoff (LANDOLT, *J. pr.* [1] **84**, 334; *J.* **1861**, 571). Aus Trimethylstibinoxyd und Salzsäure (L.). Beim Erhitzen von Trimethylstibin mit Salzsäure im geschlossenen Rohr (L.). Eine Doppelverbindung von Trimethylstibindichlorid mit Methylquecksilberchlorid entsteht aus Antimontrichlorid und Quecksilberdimethyl (BUCKTON, *Soc.* **16**, 22; *J.* **1863**, 470). Hexagonale (VOM RATH, *J. pr.* [1] **84**, 334) Säulen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser; löslich in heißem Alkohol (L.). — $(CH_3)_3SbBr_2 + (CH_3)_3SbO$. *B.* Aus den Komponenten (L.; HANTZSCH, HIBBERT, *B.* **40**, 1512). Reguläre Oktaeder (L.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 291); Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol.

Leitfähigkeit in wäßr. Lösung: HA., HI. — $(CH_3)_3SbBr_2$ (Trimethylstibindibromid). *B.* Aus Trimethylstibin und Brom in Alkohol (L.). Hexagonale (?) Krystalle (L.). In Wasser und Alkohol schwer löslich in der Kälte, leicht in der Wärme (L.). Läßt sich mit Natronlauge und Phenolphthalein wie freie Säure titrieren (HA., HI., *B.* **40**, 1512). Leitfähigkeit der wäßr. Lösung: HA., HI. — $(CH_3)_3SbI_2 + (CH_3)_3SbO$. *B.* Beim Umkrystallisieren des unbeständigen Jodcyan-Additionsproduktes des Trimethylstibins (HA., HI., *B.* **40**, 1514). Citronengelbe reguläre Oktaeder (L.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 291). Zersetzt sich bei längerem Erwärmen mit Wasser (L.). — $(CH_3)_3SbI_2$ (Trimethylstibindijodid). *B.* Aus Trimethylstibin und Jod in Alkohol (L.). Aus Antimon und CH_3I bei 140° (BU., *Soc.* **13**, 119; *J.* **1860**, 374). Sechsseitige Prismen (aus Wasser); Nadeln (aus Alkohol). F: 107° (L.). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer in Äther (L.). — $(CH_3)_3SbS$ (Trimethylstibinsulfid). *B.* Aus Trimethylstibin und Schwefel in Äther oder durch Behandeln einer wäßr. Lösung von Trimethylstibinoxyd mit H_2S (L.). Durch Zersetzen von Trimethylstibindibromid mit Kaliumäthylat in Äther und Behandeln des Filtrats mit H_2S (HA., HI., *B.* **40**, 1515). Krystalle (aus Alkohol). F: 168° (Zers.) (HA., HI.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther (L.). — $(CH_3)_3SbSO_4$. *B.* Aus Trimethylstibindijodid und Silbersulfat (L.). Krystalle. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. — $(CH_3)_3Sb(NO_3)_2$. Wawellitartige Krystalle (L.). — $(CH_3)_3Sb(SCN)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Trimethylstibindichlorid mit KSCN in Alkohol (HA., HI., *B.* **40**, 1513). Weiße Krystalle. Leicht löslich in heißem Wasser und organischen Mitteln, sehr wenig in kaltem Wasser.

2. Äthylhydroxystibin, Äthylstibinoxyd $C_2H_7OSb = C_2H_5 \cdot SbH \cdot OH$ bezw. $C_2H_5 \cdot SbH_2O$.

Triäthylstibinoxyd $C_6H_{15}OSb = (C_2H_5)_3SbO$ bezw. seine Salze $(C_2H_5)_3SbAc_2$. *B.* Bei der Oxydation einer ätherischen Lösung von Triäthylstibin an der Luft, neben der Verbindung $(C_2H_5)_3SbO + Sb_2O_3$ (LÖWIG, *A.* **88**, 323). In reinem Zustand wird es aus der Verbindung $(C_2H_5)_3SbSO_4$ mit Baryt dargestellt (L., SCHWEIZER, *A.* **75**, 330). — Zähe durchsichtige Masse von intensiv bitterem und beißendem Geschmack (L., SCHW.; MERCK, *A.* **97**, 332; vgl. STRECKER, *A.* **105**, 310). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in Äther (L., SCHW.; M.). Reagiert stark alkalisch und verhält sich wie eine starke Base (L., SCHW.; M.). Verbindet sich mit Säuren unter Wasseraustritt (L., SCHW.). — Verbindung $(C_2H_5)_3SbO + Sb_2O_3$. Amorphes Pulver. Löslich in Wasser und Alkohol (L., *A.* **88**, 323). — Salze. $(C_2H_5)_3SbCl_2 + (C_2H_5)_3SbO$. *B.* Aus der Verbindung $(C_2H_5)_3SbI_2 + (C_2H_5)_3SbO$ (s. u.) und $HgCl_2$ in Wasser (MERCK, *A.* **97**, 332; vgl. STRECKER, *A.* **105**, 310). Strahlige zerfließliche Masse (M.). — $(C_2H_5)_3SbCl_2$ (Triäthylstibindichlorid). *B.* Aus Triäthylstibin oder Triäthylstibinoxyd und Salzsäure (L., SCHW., *A.* **75**, 342). Aus Antimonpentachlorid und Äthylmagnesiumjodid, neben anderen Produkten (PFEIFFER, SCHNURMANN, *B.* **37**, 320). Farblose Flüssigkeit von terpentinartigem Geruch, die bei —12° noch nicht erstarrt (L., SCHW.). D^{17}: 1,540 (L., SCHW.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (L., SCHW.). — $(C_2H_5)_3SbBr_2$ (Triäthylstibindibromid). *B.* Aus Triäthylstibin und Brom in Alkohol (L., SCHW., *A.* **75**, 340). Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von unangenehm terpentinartigem Geruch, die beim Erwärmen stark zu Tränen reizt. Erstarrt bei —10° krystallinisch. D^{17}: 1,953. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. — $(C_2H_5)_3SbI_2 + (C_2H_5)_3SbO$. *B.* Durch Behandeln von Triäthylstibindijodid mit alkoh. Ammoniak (MERCK, *A.* **97**, 330). Aus Triäthylstibindijodid und Triäthylstibinoxyd in Alkohol (STRECKER, *A.* **105**, 308). Oktaeder oder Tetraeder. — $(C_2H_5)_3SbI_2$ (Triäthylstibindijodid). *B.* Aus Triäthylstibin und Jod in Alkohol (L., SCHW.). Entsteht auch beim Erhitzen von Antimon mit Äthyljodid auf 140° (BUCKTON, *Soc.* **13**, 116; *J.* **1860**, 372 Anm. 1). Nadeln. F: 70,5° (L., SCHW.). Löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther (L., SCHW.). — $(C_2H_5)_3SbS$ (Triäthylstibinsulfid). *B.* Aus Triäthylstibinoxyd und Schwefelwasserstoff in Alkohol (MERCK, *A.* **97**, 333). Aus Triäthylstibin und Schwefel in Äther (LÖWIG, SCHWEIZER, *A.* **75**, 335). Silberglänzende, unangenehm riechende Krystallmasse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in kaltem Äther (L., SCHW.). Schmilzt oberhalb 100° (L., SCHW.). Die wäßr. Lösung verhält sich wie eine Lösung von Kaliumsulfid (L., SCHW.). — $(C_2H_5)_3SbS + Sb_2S_3$. *B.* Durch Einleiten von H_2S in eine wäßr. Lösung der Verbindung $(C_2H_5)_3SbO + Sb_2O_3$ (s. o.) oder aus $(C_2H_5)_3SbS$ und Sb_2S_3 (L., *A.* **88**, 324). Hellgelbes übelriechendes Pulver. — $(C_2H_5)_3SbSe$ (Triäthylstibinselenid). *B.* Aus Triäthylstibin und Selen in Äther (L., SCHW., *A.* **75**, 337). Zersetzt sich allmählich an der Luft. — $(C_2H_5)_3SbSO_4 + (C_2H_5)_3SbO + H_2O$. *B.* Aus $(C_2H_5)_3SbI_2 + (C_2H_5)_3SbO$ (s. o.) und Silbersulfat (MERCK; vgl. STRECKER, *A.* **105**, 310). Zerfließliche gummiartige Masse. — $(C_2H_5)_3SbSO_4$. *B.* Aus Triäthylstibinsulfid und Kupfersulfat in Wasser (L., SCHW., *A.* **75**, 334). Krystalle. Schmilzt etwas oberhalb 100°. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich in Alkohol, sehr wenig in Äther. — $(C_2H_5)_3Sb(NO_3)_2 + (C_2H_5)_3SbO + H_2O$. *B.* Aus $(C_2H_5)_3SbI_2 + (C_2H_5)_3SbO$ (s. o.) und Silbernitrat (MERCK; vgl. STRECKER, *A.* **105**, 310). Strahlige Masse. Leicht löslich in Wasser (M.). — $(C_2H_5)_3Sb(NO_3)_2$.

B. Durch Auflösen von Triäthylstibin oder Triäthylstibinoxyd in verd. Salpetersäure (L., SCHW.). Krystalle. F: 62,5°. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, sehr schwer in Äther.

3. Isoamylhydroxystibin, Isoamylstibinoxyd $C_5H_{13}OSb = C_5H_{11} \cdot SbH \cdot OH$ bezw. $C_5H_{11} \cdot SbH_2O$.

Triisoamylstibinoxyd $C_{15}H_{33}OSb = (C_5H_{11})_3SbO$. — $(C_5H_{11})_3SbCl_2$ (Triisoamylstibindichlorid). *B.* Man läßt Triisoamylstibin sich an der Luft oxydieren und löst dann in Salzsäure (BERLÉ, *A.* **97**, 318). Zähflüssig. Löslich in Alkohol und Äther; wird aus der alkoh. Lösung durch Wasser gefällt. — $(C_5H_{11})_3SbBr_2$ (Triisoamylstibindibromid). Öl. — $(C_5H_{11})_3SbI_2$ (Triisoamylstibindijodid). Öl. — $(C_2H_5)_3SbS + Sb_2S_3$ (?). Braungelbes Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther. — $(C_5H_{11})_3SbSO_4$. Öl. — $(C_5H_{11})_3Sb(NO_3)_2$. Krystalle. F: ca. 20°. Unlöslich in Wasser und Äther, löslich in wäßr. Alkohol.

3. Stibinigsäuren.

[Verbindungen vom Typus $R \cdot Sb^{III}(OH)_2$ bezw. $R \cdot Sb^{V}H(OH)_3$ bezw. $R \cdot Sb^{V}H(:O) \cdot OH$.]

Methanstibinigsäure, Methylstibinigsäure $CH_5O_2Sb = CH_3 \cdot SbH(:O) \cdot OH$.

Ansulfhydrid der Dithiodimethylstibinigsäure $C_4H_{12}S_3Sb_2 = [(CH_3)_2SbS]_2S$. *B.* Entsteht neben $(CH_3)_3SbS$ (S. 620) beim Einleiten von H_2S in eine äther. Lösung von Trimethylstibin, welche an der Luft gestanden und sich oxydiert hat (LANDOLT, *J.* **1861**, 571). — Gelb. Schmilzt unter 100°. Unlöslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Äther, leicht in Schwefelammonium.

4. Antimonanalogon eines Hydrazins.

Antimonanalogon des Isoamylhydrazins $C_5H_{14}Sb_2 = C_5H_{11} \cdot SbH \cdot SbH_2$.

Bis-diisoamylantimon, Antimondiisoamyl $C_{20}H_{44}Sb_2 = (C_5H_{11})_2Sb \cdot Sb(C_5H_{11})_2$. *B.* Bei der Destillation von Triisoamylstibin (BERLÉ, *A.* **97**, 321). — Grünlichgelbe, eigentümlich aromatisch riechende Flüssigkeit. Schwerer als Wasser. In allen Verhältnissen mischbar mit Alkohol und Äther; unlöslich in Wasser. — Raucht nicht an der Luft, explodiert aber heftig in Sauerstoff.

XXII. C-Wismut-Verbindungen.

1. Bismutine.

(Verbindungen vom Typus $R \cdot BiH_2$.)

1. Methylbismutin $CH_5Bi = CH_3 \cdot BiH_2$.

Trimethylbismutin, Wismuttrimethyl $C_3H_9Bi = (CH_3)_3Bi$. *B.* Beim Eingießen einer äther. Lösung von $BiBr_3$ in eine äther. Lösung eines geringen Überschusses von Zinkdimethyl; man destilliert den Äther im CO_2-Strom ab, zerlegt den Rückstand im Wasserstoffstrome durch Natronlauge und destilliert das freie Wismuttrimethyl im Wasserstoffstrom (MARQUARDT, *B.* **20**, 1517). — Unangenehm riechende, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die an der Luft raucht. Kp: 110°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. D^{18}: 2,30. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Petroläther, unlöslich in Wasser. — Explodiert heftig beim Erhitzen an der Luft. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser. Wird durch konz. Salzsäure in $BiCl_3$ und Methan zerlegt. Liefert mit Chlor oder Brom die Verbindungen $(CH_3)_2BiCl$ bezw. $(CH_3)_2BiBr$ (S. 623). Verbindet sich mit $BiCl_3$ in Eisessig oder mit $BiBr_3$ in Äther zu $CH_3 \cdot BiCl_2$ oder $CH_3 \cdot BiBr_2$ (S. 623). Reagiert mit Methyljodid bei 150° nicht; bei 200° entstehen $CH_3 \cdot BiI_2$ und Äthan.

2. Äthylbismutin $C_2H_7Bi = C_2H_5 \cdot BiH_2$.

Triäthylbismutin, Wismuttriäthyl $C_6H_{15}Bi = (C_2H_5)_3Bi$. *B.* Aus Wismutkalium (durch Glühen von 5 Tln. Wismut mit 4 Tln. Weinstein bereitet) und Äthyljodid (BREED, *A.* **82**, 106). Aus $BiBr_3$ und Zinkdiäthyl in Äther (MARQUARDT, *B.* **20**, 1519). — Höchst unangenehm riechendes Öl. Kp_{79}: 107° (M.). Zersetzt sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck mit Explosion (B.; DÜNHAUPT, *A.* **92**, 372). Mit Wasserdampf unzersetzt destillierbar. D: 1,82 (B.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Petroläther (M.), unlöslich in Wasser (B.). — Raucht an der Luft stark und entzündet sich (B.; M.). Eine äther. Wismuttriäthyllösung scheidet an der Luft $Bi(OH)_3$ ab (D.). Liefert mit Brom in Petrolätherlösung $(C_2H_5)_2BiBr$ (M.). Bewahrt man eine mit H_2S gesättigte äther. Lösung von Wismuttriäthyl längere Zeit auf, so scheidet sich Bi_2S_3 ab; dieses entsteht auch beim Kochen der alkoh. Lösung mit Schwefel (D.). Beim Hinzufügen einer warmen verd. alkoh. Lösung von Wismuttriäthyl zu einer ebensolchen Lösung von $HgCl_2$ wird HgCl gefällt; gibt man umgekehrt die $HgCl_2$-Lösung zu der Lösung des Wismuttriäthyls, so entsteht Äthylwismutdichlorid (S. 624) (D.).

3. Isobutylbismutin $C_4H_{11}Bi = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot BiH_2$.

Triisobutylbismutin, Wismuttriisobutyl $C_{12}H_{27}Bi = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_3Bi$. *B.* Aus Zinkdiisobutyl und $BiBr_3$ in Äther, analog der Methylverbindung (MARQUARDT, *B.* **21**, 2038). — An der Luft rauchende Flüssigkeit. Kp_{74}: 160—162° (Zers.).

4. Isoamylbismutin $C_5H_{13}Bi = C_5H_{11} \cdot BiH_2$.

Triisoamylbismutin, Wismuttriisoamyl $C_{15}H_{33}Bi = (C_5H_{11})_3Bi$. Vgl. darüber MARQUARDT, *B.* **21**, 2041.

2. Hydroxybismutine.

(Verbindungen vom Typus $R \cdot Bi^{III}H \cdot OH$ bezw. $R \cdot Bi^{V}H_2O$.)

1. Methylhydroxybismutin $CH_5OBi = CH_3 \cdot BiH \cdot OH$.

Dimethylwismuthydroxyd $C_2H_7OBi = (CH_3)_2Bi \cdot OH$. *B.* Man versetzt eine frisch bereitete äther. Lösung von 2 Mol.-Gew. Wismuttrimethyl mit 1 Mol.-Gew. $BiBr_3$ und zerlegt das ausgeschiedene ölige Doppelsalz durch Wasser (MARQUARDT, *B.* **20**, 1523). — Krystallinisch. Verbrennt sofort nach dem Trocknen. Wird von Salzsäure in $BiCl_3$ und Methan zerlegt. Liefert mit Methyljodid bei 100° $CH_3 \cdot BiI_2$ (s. u.).

Dimethylwismutchlorid $C_2H_6ClBi = (CH_3)_2BiCl$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine stark abgekühlte Lösung von Wismuttrimethyl in Petroläther (M., *B.* **20**, 1519). — Krystallpulver. Läßt sich nicht unzersetzt umkrystallisieren. Schmilzt unter Luftabschluß bei 116°. Unlöslich in Äther, leicht löslich in Alkohol. — Verbrennt bei gelindem Erhitzen.

Dimethylwismutbromid $C_2H_6BrBi = (CH_3)_2BiBr$. *B.* Aus Wismuttrimethyl in Petroläther und Brom in einem indifferenten Gasstrom unter Kühlung (M., *B.* **20**, 1520). — Weißes, an der Luft haltbares Pulver, das sich nicht unzersetzt umkrystallisieren läßt. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Entzündet sich leicht beim Erwärmen.

2. Äthylhydroxybismutin $C_2H_7OBi = C_2H_5 \cdot BiH \cdot OH$.

Diäthylwismutbromid $C_4H_{10}BrBi = (C_2H_5)_2BiBr$. *B.* Beim Eintröpfeln von Brom in eine Lösung von Wismuttriäthyl in Petroläther (MARQUARDT, *B.* **20**, 1521). — Pulverig. Entzündet sich an der Luft.

Triäthylwismutsulfid $C_6H_{15}SBi = (C_2H_5)_3BiS$. — $(C_2H_5)_3BiS + Bi_2S_3$. *B.* Bei der Einw. von H_2S auf durch Oxydation verändertes Wismuttriäthyl (DÜNHAUPT, *A.* **92**, 373, 375). — Gelb. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Schwefelammonium.

3. Isobutylhydroxybismutin $C_4H_{11}OBi = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot BiH \cdot OH$.

Diisobutylwismutbromid $C_8H_{18}BrBi = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2BiBr$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Wismuttriisobutyl und 1 Mol.-Gew. Brom in Petroläther im CO_2-Strom unter Kühlung (MARQUARDT, *B.* **21**, 2039). — Tafeln. Verbrennt beim Stehen an der Luft und beim Erwärmen. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther und Petroläther.

3. Dihydroxybismutine.

[Verbindungen vom Typus $R \cdot Bi(OH)_2$.]

1. Verbindung $CH_5O_2Bi = CH_3 \cdot Bi(OH)_2$.

Methylwismutoxyd $CH_3OBi = CH_3 \cdot BiO$. *B.* Eine frisch bereitete äther. Lösung von 2 Mol.-Gew. Wismuttrimethyl [aus $Zn(CH_3)_2$ und $BiBr_3$ bereitet] wird sofort mit 4 Mol.-Gew. $BiBr_3$ versetzt, der gebildete Niederschlag wird mit Äther gewaschen, in Alkohol gelöst und durch Ammoniak gefällt (MARQUARDT, *B.* **20**, 1522). — Entzündet sich beim geringsten Erwärmen, zuweilen schon bei gewöhnlicher Temperatur. Unlöslich in Wasser. Löst sich, frisch gefällt, sehr leicht in Natronlauge, schwer oder gar nicht in Ammoniak.

Methylwismutdichlorid $CH_3Cl_2Bi = CH_3 \cdot BiCl_2$. *B.* Beim Versetzen einer Eisessiglösung von $BiCl_3$ mit Wismuttrimethyl (MARQUARDT, *B.* **20**, 1520). — Blättchen. F: 242°. Unlöslich in Äther; ziemlich schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

Methylwismutdibromid $CH_3Br_2Bi = CH_3 \cdot BiBr_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Wismuttrimethyl und 2 Mol.-Gew. $BiBr_3$ in Äther (MARQUARDT, *B.* **20**, 1521). — Gelbes Pulver. F: 214°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol.

Methylwismutdijodid $CH_3I_2Bi = CH_3 \cdot BiI_2$. *B.* Aus Wismuttrimethyl und Methyljodid bei 200° (MARQUARDT, *B.* **20**, 1521). — Ziegelrote Krystalle, die im auffallenden Lichte grün erscheinen. Schmilzt unter Zers. bei 225°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in heißem Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol.

2. Verbindung $C_2H_7O_2Bi = C_2H_5 \cdot Bi(OH)_2$.

Äthylwismutdichlorid $C_2H_5Cl_2Bi = C_2H_5 \cdot BiCl_2$. *B.* Beim Hinzufügen einer alkoh. Lösung von $HgCl_2$ zu einer heißen alkoh. Lösung von Wismuttriäthyl (DÜNHAUPT, *A.* **92**, 371). Aus Wismuttriäthyl und 2 Mol.-Gew. Wismutchlorid in Eisessig (MARQUARDT, *B.* **20**, 1521). — Blättchen. Gibt mit Kaliumjodid Äthylwismutdijodid $C_2H_5 \cdot BiI_2$ (D.).

Äthylwismutdijodid $C_2H_5I_2Bi = C_2H_5 \cdot BiI_2$. *B.* Aus Äthylwismutdichlorid und Kaliumjodid in wäßr. Lösung (DÜNHAUPT, *A.* **92**, 376). Durch Erhitzen von Wismuttriäthyl mit Äthyljodid (MARQUARDT, *B.* **20**, 1521). — Goldgelbe sechsseitige Blättchen (D.); hellrote Krystalle (M.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, sehr schwer in Wasser (D.). — Liefert mit KOH in wäßr.-alkoh. Lösung gelbes, amorphes Äthylwismutoxyd $C_2H_5 \cdot BiO$ (?), das sich an der Luft entzündet und sich mit Säuren zu wenig beständigen Salzen verbindet (D.).

Äthylwismutdinitrat $C_2H_5O_6N_2Bi = C_2H_5 \cdot Bi(NO_3)_2$. *B.* Aus Äthylwismutdijodid und Silbernitrat in Alkohol (DÜNHAUPT, *A.* **92**, 378). — Strahlig-krystallinische Masse.

3. Verbindung $C_4H_{11}O_2Bi = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot Bi(OH)_2$.

Isobutylwismutdibromid $C_4H_9Br_2Bi = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot BiBr_2$. *B.* Beim Vermischen der äther. Lösungen von Wismuttriisobutyl und $BiBr_3$ (MARQUARDT, *B.* **21**, 2040). — Gelbe Prismen. F: 124°. Ziemlich schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol und Eisessig.

XXIII. C-Silicium-Verbindungen[1]).

1. Abkömmlinge des Monosilans SiH_4, Verbindungen, die vom Typus $R \cdot SiH_3$ ableitbar sind.

(Vgl. Leitsätze, Bd. I, S. 10—11, § 12a.)

A. Monosilan-derivate der Kohlenwasserstoffe.

1. Methylmonosilan $CH_6Si = CH_3 \cdot SiH_3$.

Tetramethylmonosilan, Siliciumtetramethyl $C_4H_{12}Si = (CH_3)_4Si$. *B.* Man erhitzt Zinkdimethyl mit Siliciumtetrachlorid auf 200° (FRIEDEL, CRAFTS, *A.* **136**, 203). — Flüssig. Kp: 30—31°. Leichter als Wasser.

2. Äthylmonosilan $C_2H_8Si = C_2H_5 \cdot SiH_3$.

Triäthylmonosilan $C_6H_{16}Si = (C_2H_5)_3SiH$. *B.* Neben anderen Produkten aus Orthokieselsäuretetraäthylester mit Zinkdiäthyl und Natrium (LADENBURG, *A.* **164**, 302, 327). Aus Triäthylmonosilyl-äthyl-äther (S. 627) mit Zinkdiäthyl und Natrium (L., *A.* **164**, 327). — Flüssig. Kp: 107°. D^0: 0,7510. In Wasser und konz. Schwefelsäure unlöslich. Rauchende Salpetersäure wirkt explosionsartig ein. Rauchende Schwefelsäure oxydiert leicht zu Bis-[triäthylmonosilyl]-äther (S. 627). Brom liefert Triäthylsiliciumbromid (S. 627).

Tetraäthylmonosilan, Siliciumtetraäthyl $C_8H_{20}Si = (C_2H_5)_4Si$. *B.* Durch Einw. von Zinkdiäthyl und Natrium auf Orthokieselsäuretetraäthylester (LADENBURG, *A.* **164**, 302, 330). Durch Erhitzen von Siliciumtetrachlorid mit Zinkdiäthyl auf 160° (FRIEDEL, CRAFTS, *A.* **127**, 31). — *Darst.* Zu 10 g Siliciumtetrachlorid und 26 g Äthylbromid in trocknem Äther fügt man 12 g Natriumdraht; man filtriert nach 2-tägigem Digerieren vom NaBr ab, verdampft den Äther und fraktioniert (KIPPING, LLOYD, *Soc.* **79**, 456). — Flüssig. Kp: 151—153° (LA., *A.* **164**, 330), 152—154° (F., C., *A.* **127**, 32). D^0: 0,8341 (LA., *A.* **164**, 331); $D_4^{22,3}$: 0,76819 (ABATI, *G.* **27** II, 452; *Ph. Ch.* **25**, 356). In Wasser unlöslich (F., C., *A.* **127**, 32). n_α: 1,42479; n_D: 1,42715; n_γ: 1,43826 (A.). — Wird weder von konz. Kalilauge noch von Salpetersäure angegriffen (F., C., *A.* **127**, 32). Chlor liefert Triäthyl-chloräthyl-monosilan $(C_2H_5)_3Si \cdot C_2H_4Cl$ (s. u.) (F., C., *A.* **138**, 20).

Triäthyl-chloräthyl-monosilan, Silicium-triäthyl-chloräthyl $C_8H_{19}ClSi = (C_2H_5)_3Si \cdot C_2H_4Cl$. *B.* In geringer Menge beim Einleiten von Chlor in Siliciumtetraäthyl (F., C., *A.* **138**, 20). — Flüssig. Kp: ca. 185°.

Triäthyl-oxyäthyl-monosilan, „Silicononylalkohol" $C_8H_{20}OSi = (C_2H_5)_3Si \cdot C_2H_4 \cdot OH$. *B.* Aus seinem Acetat (s. u.) durch Erhitzen mit verd. alkoh. Kalilauge auf 120—130° (F., C., *A.* **138**, 23). — Flüssig. Kp: ca. 190°. In Wasser unlöslich.

Triäthyl-acetoxyäthyl-monosilan, Acetat des „Silicononylalkohols" $C_{10}H_{22}O_2Si = (C_2H_5)_3Si \cdot C_2H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von Triäthyl-chloräthyl-monosilan (s. o.) mit alkoh. Kaliumacetatlösung im Druckrohr auf 180° (F., C., *A.* **138**, 22). — Flüssig. Kp: 208—214°.

---

[1]) Die im folgenden an erster Stelle benutzten Namen entsprechen den Vorschlägen STOCKS (*B.* **49**, 108), welche 1916, also nach dem für die 4. Auflage dieses Handbuchs geltenden Literatur-Schlußtermin, erschienen sind.

Si-Chlor-triäthylmonosilan, Triäthylsiliciumchlorid $C_6H_{15}ClSi = (C_2H_5)_3SiCl$ s. S. 627.

Si.Si-Dichlor-diäthylmonosilan, Diäthylsiliciumdichlorid $C_4H_{10}Cl_2Si = (C_2H_5)_2SiCl_2$ s. S. 629.

Si.Si.Si-Trichlor-äthylmonosilan, Äthylsiliciumtrichlorid $C_2H_5Cl_3Si = C_2H_5 \cdot SiCl_3$ s. S. 630.

Si-Brom-triäthylmonosilan, Triäthylsiliciumbromid $C_6H_{15}BrSi = (C_2H_5)_3SiBr$ s. S. 627.

Si.Si-Dichlor-bis-[β-brom-äthyl]-monosilan, Bis-[β-brom-äthyl]-siliciumdichlorid $C_4H_8Cl_2Br_2Si = (CH_2Br \cdot CH_2)_2SiCl_2$ s. S. 629.

3. Propylmonosilan $C_3H_{10}Si = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \; SiH_3$.

Tripropylmonosilan, „Silicodecan" $C_9H_{22}Si = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_3SiH$. *B.* Entsteht neben Siliciumtetrapropyl (s. u.) beim Erhitzen von 1 Tl. Trichlormonosilan mit 2 Tln. Zinkdipropyl auf 150° (PAPE, *A.* **222**, 359). — Schwach riechende Flüssigkeit, mit leuchtender und rußender Flamme brennbar. Kp: 170—171°. D_4^0: 0,7723; D_4^{15}: 0,7621. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. Unlöslich in konz. Schwefelsäure. — Oxydiert sich teilweise beim Kochen an der Luft. Wird beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure völlig zu Bis-[tripropyl-monosilyl]-äther (S. 628) oxydiert. Brom erzeugt Tripropylsiliciumbromid (S. 628).

Tetrapropylmonosilan, Siliciumtetrapropyl $C_{12}H_{28}Si = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_4Si$. *B.* Neben Tripropylmonosilan beim Erhitzen von 1 Tl. Trichlormonosilan mit 2 Tln. Zinkdipropyl auf 150° (PAPE, *A.* **222**, 370). — Flüssig. Kp: 213—214°. D_4^0: 0,7979; D_4^{15}: 0,7883. Unlöslich in Wasser; löslich in Alkohol und Äther. Unlöslich in konz. Schwefelsäure. — Wird von Kalilauge, konz. Schwefelsäure und Salpetersäure nicht angegriffen. Brom wirkt nur in der Wärme ein und erzeugt ein Bromid, das schon bei der Destillation im Vakuum HBr abgibt und mit alkoh. Kalilauge die Verbindung $C_{12}H_{26}Si$ [Öl; Kp: 206—210°] liefert.

Si.Si.Si-Trichlor-propylmonosilan, Propylsiliciumtrichlorid $C_3H_7Cl_3Si = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SiCl_3$ s. S. 630.

Si-Brom-tripropylmonosilan, Tripropylsiliciumbromid $C_9H_{21}BrSi = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_3SiBr$ s. S. 628.

4. Isobutylmonosilan $C_4H_{12}Si = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \; SiH_3$.

Triisobutylmonosilan $C_{12}H_{28}Si = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_3SiH$. *B.* Aus Trichlormonosilan, Isobutylchlorid und Natrium in Äther bei Gegenwart von etwas Essigester (TAURKE, *B.* **38**, 1666). — Flüssig. Kp: 204—206°.

Si-Brom-triisobutylmonosilan, Triisobutylsiliciumbromid $C_{12}H_{27}BrSi = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_3SiBr$ s. S. 628.

5. Isoamylmonosilan $C_5H_{14}Si = C_5H_{11} \cdot SiH_3$.

Triisoamylmonosilan $C_{15}H_{34}Si = (C_5H_{11})_3SiH$. *B.* Aus Trichlormonosilan, Isoamylchlorid und Natrium in Äther (TAURKE, *B.* **38**, 1664). — Schwach riechende Flüssigkeit. Kp: 245°. Löslich in Alkohol und Äther.

Tetraisoamylmonosilan, Siliciumtetraisoamyl $C_{20}H_{44}Si = (C_5H_{11})_4Si$. *B.* Aus Siliciumtetrachlorid, Isoamylchlorid und Natrium in Äther (TAURKE, *B.* **38**, 1663). — Flüssig. Kp: 275—279°. Mischt sich in jedem Verhältnis mit Alkohol und Äther.

Si.Si.Si-Trichlor-isoamylmonosilan, Isoamylsiliciumtrichlorid $C_5H_{11}Cl_3Si = C_5H_{11} \cdot SiCl_3$ s. S. 630.

Si-Brom-triisoamylmonosilan, Triisoamylsiliciumbromid $C_{15}H_{33}BrSi = (C_5H_{11})_3SiBr$ s. S. 628.

B. Monosilan-derivat einer Oxy-Verbindung.

Triäthyl-oxyäthyl-monosilan $C_8H_{20}OSi = (C_2H_5)_3Si \cdot C_2H_4 \cdot OH$ s. S. 625.

2. Abkömmlinge des Monosilanols $SiH_3 \cdot OH$, Verbindungen, die vom Typus $R \cdot SiH_2 \cdot OH$ ableitbar sind.

(Vgl. Leitsätze, Bd. I, S. 10—11, § 12a.)

A. Monosilanol-derivate der Kohlenwasserstoffe.

1. Äthylmonosilanol $C_2H_8OSi = C_2H_5 \cdot SiH_2 \cdot OH$.

Triäthylmonosilanol, Triäthylsilicol, „Silicoheptylalkohol" $C_6H_{16}OSi = (C_2H_5)_3Si \cdot OH$. *B.* Durch Kochen von Triäthylmonosilanolacetat (s. u.) mit Sodalösung (LADENBURG, *A.* **164**, 318). Aus Triäthylsiliciumchlorid (s. u.) mit kaltem, verd., überschüssigem Ammoniak (L.). Aus Bis-[triäthylmonosilyl]-äther (s. u.) durch Lösen in konz. Schwefelsäure unter Erwärmen und Fällen mit Wasser (L.). — Stark campherartig riechende Flüssigkeit. Kp: 154°. D°: 0,8709. — Verhält sich wie ein Alkohol. Entwickelt mit Natrium Wasserstoff. Oxydationsmittel (CrO_3, $KMnO_4$) sind ohne Wirkung. Rauchende Schwefelsäure bildet beim Erwärmen Silicopropionsäure (S. 629). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) auf 200° entsteht $[(C_2H_5)_2SiO]_3$ (S. 628). Die Natriumverbindung gibt mit CO_2 triäthylmonosilyl-kohlensaures Natrium $(C_2H_5)_3Si \cdot O \cdot CO_2Na$ (s. u.).

Triäthylmonosilanol-äthyläther, Triäthylmonosilyl-äthyl-äther „Silicoheptyläthyläther" $C_8H_{20}OSi = (C_2H_5)_3Si \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Diäthylmonosilandiol-diäthyläther (S. 629), Zinkdiäthyl und Natrium (LADENBURG, *A.* **164**, 313). — Flüssig. Kp: 153°. D° (im Mittel): 0,8403. Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Äther. Löslich in konz. Schwefelsäure. — Wird von alkoh. Ammoniak bei 250° nicht angegriffen. Acetylchlorid gibt bei 180° Triäthylsiliciumchlorid (s. u.).

Triäthylmonosilanol-acetat, Triäthylmonosilyl-acetat, „Silicoheptylessigester" $C_8H_{18}O_2Si = (C_2H_5)_3Si \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Triäthylmonosilanol-äthyläther (s. o.) mit Essigsäureanhydrid auf 250° (L., *A.* **164**, 317). — Ätherisch riechende Flüssigkeit. Kp: 168°. D°: 0,9039. Löslich in Alkohol und Äther. — Beim Kochen mit Sodalösung entsteht Triäthylmonosilanol.

Triäthylmonosilyl-kohlensäure, „Silicoheptylkohlensäure" $C_7H_{16}O_3Si = (C_2H_5)_3Si \cdot O \cdot CO_2H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Einleiten von CO_2 in die äther. Lösung der Natriumverbindung des Triäthylmonosilanols (L., *A.* **164**, 321). — $NaC_7H_{15}O_3Si$. Amorph, zerfließlich. Hinterläßt beim Glühen Natriumcarbonat.

Triäthylmonosilylchlorid, Si-Chlor-triäthylmonosilan, Triäthylsiliciumchlorid, „Silicoheptylchlorid" $C_6H_{15}ClSi = (C_2H_5)_3SiCl$. *B.* Aus Triäthylmonosilanol-äthyläther durch Erhitzen mit Acetylchlorid auf 180° (L., *A.* **164**, 314). — Flüssigkeit, an der Luft rauchend. D°: 0,9249. — Wasser zersetzt langsam. Kaltes, verdünntes, überschüssiges Ammoniak liefert Triäthylmonosilanol. Silbernitratlösung gibt sofort Silberchlorid.

Triäthylmonosilylbromid, Si-Brom-triäthylmonosilan, Triäthylsiliciumbromid, „Silicoheptylbromid" $C_6H_{15}BrSi = (C_2H_5)_3SiBr$. *B.* Aus Triäthylmonosilan mit Brom (L., *A.* **164**, 329). — Flüssig. Kp: 161°. — Zersetzt sich beim Stehen an der Luft. Gibt mit wäßr. Kalilauge oder mit Sodalösung Bis-[triäthylmonosilyl]-äther (s. u.).

Bis-[triäthylmonosilyl]-äther, „Silicoheptyloxyd" $C_{12}H_{30}OSi_2 = (C_2H_5)_3Si \cdot O \cdot Si(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Triäthylmonosilanol mit P_2O_5 (L., *A.* **164**, 325). Aus Triäthylmonosilanoläthyläther durch Lösen in kalter konz. Schwefelsäure und Fällen der Lösung in Wasser (L.). Aus Triäthylmonosilanoläthyläther durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) (L.). Aus Triäthylmonosilan mit rauchender Schwefelsäure (L.). Aus Triäthylsiliciumchlorid mit Kalilauge (L.). Aus Bis-[trichlormonosilyl]-äther $SiCl_3 \cdot O \cdot SiCl_3$ mit Zinkdiäthyl (FRIEDEL, L., *A.* **147**, 363). Als Nebenprodukt bei der Darstellung des Siliciumtetraäthyls (F., CRAFTS, *A.* **138**, 22 Anm.). — Flüssig. Kp: 231° (L.). D°: 0,8590 (L.). — Löslich in konz. Schwefelsäure. Wird aus dieser Lösung, wenn jede Erhitzung vermieden war, unverändert ausgefällt, anderenfalls z. T. in Triäthylmonosilanol übergeführt (L.).

2. Propylmonosilanol $C_3H_{10}OSi = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SiH_2 \cdot OH$.

Tripropylmonosilanol, Tripropylsilicol $C_9H_{22}OSi = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_3Si \cdot OH$. *B.* Aus Tripropylmonosilanol-acetat (S. 628) beim Kochen mit Sodalösung neben Bis-[tripropylmono-

silyl]-äther (PAPE, *A*. **222**, 367). Aus Tripropylsiliciumbromid (s. u.) mit Ammoniak, neben Bis-[tripropylmonosilyl]-äther (P.). — Eigentümlich riechendes, dickes Öl. Kp: 206—208°. Leichter als Wasser. Nicht mischbar mit Wasser, löslich in Alkohol und Äther. Etwas löslich in Sodalösung. — Natrium entwickelt erst in der Wärme Wasserstoff und liefert eine amorphe Masse, welche durch Wasser in Natron und Tripropylmonosilanol zerlegt wird.

Tripropylmonosilanol-acetat, Tripropylmonosilyl-acetat $C_{11}H_{24}O_2Si = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_3Si\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B*. Aus Tripropylsiliciumbromid (s. u.) mit Silberacetat (P., *A*. **222**, 366). — Ätherisch riechende Flüssigkeit. Kp: 212—216°. — Zerfällt an der Luft langsam in Essigsäure und Tripropylmonosilanol.

Tripropylmonosilylbromid, Si-Brom-tripropylmonosilan, Tripropylsiliciumbromid $C_9H_{21}BrSi = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_3SiBr$. *B*. Aus Tripropylmonosilan mit Brom (PAPE, *A*. **222**, 364). — Gelbliche, stark rauchende Flüssigkeit. Kp: 213°. — Zersetzt sich langsam an der Luft. Liefert mit wäßr. Ammoniak wesentlich Tripropylmonosilanol und daneben Bis-[tripropylmonosilyl]-äther (s. u.).

Bis-[tripropylmonosilyl]-äther $C_{18}H_{42}OSi_2 = [(CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_3Si]_2O$. *B*. Aus Tripropylmonosilanolacetat beim Kochen mit Sodalösung, neben Tripropylmonosilanol (P., *A*. **222**, 369). Aus Tripropylsiliciumbromid mit Ammoniak, neben Tripropylmonosilanol (P.). Aus Tripropylmonosilan mit rauchender Schwefelsäure (P.). — Flüssig. Kp: 280—290°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. Löslich in konz. Schwefelsäure.

3. Isobutylmonosilanol $C_4H_{12}OSi = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot SiH_2\cdot OH$.

Triisobutylmonosilylbromid, Si-Brom-triisobutylmonosilan, Triisobutylsiliciumbromid $C_{12}H_{27}BrSi = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_3SiBr$. *B*. Aus Triisobutylmonosilan mit Brom (TAURKE, *B*. **38**, 1667). — Gelbliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Schwerer als Wasser.

4. Isoamylmonosilanol $C_5H_{14}OSi = C_5H_{11}\cdot SiH_2\cdot OH$.

Triisoamylmonosilanol, Triisoamylsilicol $C_{15}H_{34}OSi = (C_5H_{11})_3Si\cdot OH$. *B*. Aus Triisoamylsiliciumbromid und ziemlich konz. wäßr. Ammoniak (TAURKE, *B*. **38**, 1666). — Wasserhelle, eigentümlich riechende Flüssigkeit. Kp: 269—270°.

Triisoamylmonosilylbromid, Si-Brom-triisoamylmonosilan, Triisoamylsiliciumbromid $C_{15}H_{33}BrSi = (C_5H_{11})_3SiBr$. *B*. Aus Triisoamylmonosilan mit Brom (T., *B*. **38**, 1665). — Gelbliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Kp: 278—280°. Schwerer als Wasser.

Bis-[triisoamylmonosilyl]-äther $C_{30}H_{66}OSi_2 = (C_5H_{11})_3Si\cdot O\cdot Si(C_5H_{11})_3$. *B*. Entsteht als Nebenprodukt bei der Darst. des Siliciumtetraisoamyls aus Siliciumtetrachlorid, Isoamylchlorid und Natrium in Äther (TAURKE, *B*. **38**, 1664). Neben Triisoamylmonosilan aus Trichlormonosilan, Isoamylchlorid und Natrium in Äther (T., *B*. **38**, 1665). — Schwach fluorescierende Flüssigkeit. Kp: 360—370°.

B. Monosilanol-derivat einer Oxo-Verbindung.

Tris-[α-acetyl-acetonyl]-monosilanol $C_{15}H_{22}O_7Si = [(CH_3\cdot CO)_2CH]_3Si\cdot OH$. Als Salze hiervon sind die Acetylacetonsiliconiumsalze $(C_5H_7O_2)_3Si\cdot Ac$ (Bd. I, S. 784) aufzufassen.

3. Abkömmlinge des Monosilandiols $SiH_2(OH)_2$, Verbindungen, die vom Typus $R\cdot SiH(OH)_2$ ableitbar sind.

(Vgl. Leitsätze, Bd. I, S. 10—11, § 12a.)

Äthylmonosilandiol $C_2H_8O_2Si = C_2H_5\cdot SiH(OH)_2$.

Diäthylsiliciumoxyd, Diäthylsilicon $(C_4H_{10}OSi)_x$, wahrscheinlich

$(C_2H_5)_2Si$——O——$Si(C_2H_5)_2$
$O\cdot Si(C_2H_5)_2\cdot O$

. Zur Konstitution vgl.: ROBINSON, KIPPING, *Soc*. **93**, 439. —

B. Beim Kochen von Diäthylmonosilandiol-diäthyläther (s. u.) mit wäßr. Jodwasserstoffsäure (LADENBURG, *A.* **164**, 311). Aus Diäthylsiliciumdichlorid (s. u.) und Wasser (L.; MARTIN, KIPPING, *Soc.* **95**, 313). — Zäher Sirup. Wird bei -15^0 nicht fest (L.). Destilliert über 300^0 unzersetzt (L.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol (L.), löslich in Benzol und Aceton (M., K.), leicht löslich in Äther (L.).

Diäthylmonosilandiol-diäthyläther, Si.Si-Diäthoxy-diäthylmonosilan, „Siliciumdiäthyläther" $C_8H_{20}O_2Si = (C_2H_5)_2Si(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Orthokieselsäuretetraäthylester mit Natrium und Zinkdiäthyl (LADENBURG, *A.* **164**, 301, 307). Aus Orthokieselsäuretriäthylesterchlorid bei der Einw. von Zinkdiäthyl und Natrium (FRIEDEL, L., *A.* **159**, 264). — Flüssig. Kp: 155,8°; D^0: 0,8752 (L.). In Wasser unlöslich (L.). Wird von alkoh. Ammoniak nicht angegriffen (L.). Konz. Schwefelsäure scheidet keine Silicopropionsäure ab (L.). Konz. Kalilauge wirkt selbst bei Siedehitze nur langsam unter Bildung von Silicopropionsäure ein (L.). Mit Acetylchlorid entsteht Si-Chlor-Si-äthoxy-diäthylmonosilan (s. u.) (L.). Mit Benzoylchlorid bildet sich Si.Si-Dichlor-diäthylmonosilan (s. u.) (L.).

Si-Chlor-Si-äthoxy-diäthylmonosilan $C_6H_{15}OClSi = (C_2H_5)_2SiCl \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von Diäthoxydiäthylmonosilan (s. o.) mit Acetylchlorid im Druckrohr auf 200° (L., *A.* **164**, 309). — Flüssigkeit, an der Luft rauchend. Kp: 146—148°.

Si.Si-Dichlor-diäthylmonosilan, Diäthylsiliciumdichlorid $C_4H_{10}Cl_2Si = (C_2H_5)_2SiCl_2$. *B.* Aus Diäthoxydiäthylmonosilan durch Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid im Druckrohr auf 250° (L., *A.* **164**, 310). Aus Siliciumtetrachlorid und 2 Mol.-Gew. Äthylmagnesiumbromid in Äther, neben anderen Produkten (MARTIN, KIPPING, *Soc.* **95**, 311). — Flüssigkeit, an der Luft rauchend. Kp: 128—130° (L.). — Zerfällt mit Wasser in HCl und Diäthylsiliciumoxyd (L.).

Si.Si-Dichlor-bis-[β-brom-äthyl]-monosilan, Bis-[β-brom-äthyl]-siliciumdichlorid $C_4H_8Cl_2Br_2Si = (CH_2Br \cdot CH_2)_2SiCl_2$. *B.* Beim Erhitzen eines Gemisches aus 2 Mol.-Gew. Äthylenbromid und 1 Mol.-Gew. $SiCl_4$, gelöst in Äther, mit 4 Mol.-Gew. Natrium und einigen Tropfen Essigester (HART, *J.* **1889**, 1943). — Dunkelbraunes dickes Öl.

4. Abkömmlinge der Monosilansäure HSiO·OH, Verbindungen vom Typus R·SiO·OH bezw. R·Si(OH)₃.

1. Methylmonosilansäure, Methylsiliconsäure, „Silicoessigsäure" $CH_4O_2Si = CH_3 \cdot SiO_2H$. *B.* Aus Methylmonosilanorthosäure-triäthylester (s. u.) mit Ammoniak oder durch Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) (LADENBURG, *A.* **173**, 150). — Weißes amorphes Pulver. — Verbrennt beim Erhitzen unter Hinterlassung von SiO_2.

Methylmonosilanorthosäure-triäthylester, Methyl-orthosiliconsäure-triäthylester, Orthosilicoessigsäure-triäthylester $C_7H_{18}O_3Si = CH_3 \cdot Si(O \cdot C_2H_5)_3$. *B.* 15 g Orthokieselsäuretetraäthylester und 10 g Zinkdimethyl werden auf 120°, 160°, 200°, 250°, 290°, 295° und 300° erhitzt, indem jedesmal nach mehrstündigem Erhitzen die gebildeten Gase abgelassen werden (LADENBURG, *A.* **173**, 148). — Flüssig. Kp: 146—151°. D^0: 0,9283. In Wasser unlöslich. — Durch Ammoniak oder Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure wird Methylmonosilansäure gebildet.

2. Äthylmonosilansäure, Äthylsiliconsäure, „Silicopropionsäure" $C_2H_6O_2Si = C_2H_5 \cdot SiO_2H$. *B.* Aus Äthylmonosilanorthosäure-triäthylester durch Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) (LADENBURG, *A.* **164**, 305). Aus Diäthylmonosilandiol-diäthyläther (s. o.) mit konz. Kalilauge (L., *A.* **164**, 309). Aus Diäthylsiliciumoxyd (S. 628) beim Kochen mit konz. Kalilauge (L., *A.* **164**, 313). — Amorphes, der Kieselsäure ähnliches Pulver (FRIEDEL, L., *A.* **159**, 271). Verglimmt beim Erhitzen (F., L.). Unlöslich in Wasser und in kochender Sodalösung (F., L.). Löst sich in konz. Kalilauge und wird daraus durch Säuren nur unvollständig niedergeschlagen (F., L.).

Äthylmonosilanorthosäure-trimethylester, Äthyl-orthosiliconsäure-trimethylester, Orthosilicopropionsäure-trimethylester $C_5H_{14}O_3Si = C_2H_5 \cdot Si(O \cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Orthokieselsäure-tetramethylester, Zinkdiäthyl und Natrium (L., *A.* **173**, 144). — Flüssig.

Kp: 125—126°. D°: 0,9747. — Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) wirkt heftig ein unter Abscheidung von Silicopropionsäure.

Äthylmonosilanorthosäure-triäthylester, Äthyl-orthosiliconsäure-triäthylester, Orthosilicopropionsäure-triäthylester $C_8H_{20}O_3Si = C_2H_5 \cdot Si(O \cdot C_2H_5)_3$. *B.* Aus Orthokieselsäure-tetraäthylester mit Zinkdiäthyl und Natrium (LADENBURG, *A.* **164**, 301, 304). Aus Chlortriäthoxymonosilan (Bd. I, S. 334) mit Zinkdiäthyl und Natrium (FRIEDEL, L., *A.* **159**, 260). — Flüssig. Kp: 158—159° (F., L.). D°: 0,9207 (F., L.). Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Äther (F., L.). — Wird von konz. Schwefelsäure sofort zersetzt (F., L.). Wird von konz. wäßr. Kalilauge zu Silicopropionsäure verseift (F., L.), desgleichen beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (L.). Liefert mit Benzoylchlorid bei 300° Äthylsiliciumtrichlorid (s. u.) neben Benzoesäureäthylester (L.).

Äthylmonosilanorthosäure-trichlorid, Äthyl-orthosiliconsäure-trichlorid, Orthosilicopropionsäure-trichlorid, Si.Si.Si-Trichlor-äthylmonosilan, Äthylsiliciumtrichlorid $C_2H_5Cl_3Si = C_2H_5 \cdot SiCl_3$. *B.* Aus Äthylmonosilanorthosäure-triäthylester beim Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 300° (LADENBURG, *A.* **164**, 306). Aus Siliciumtetrachlorid und Äthylmagnesiumbromid in Äther (KIPPING, *Soc.* **91**, 214). — Helle rauchende Flüssigkeit. Kp: 97—103° (K.). — Gibt mit Wasser Silicopropionsäure und Salzsäure (L.).

3. **Propylmonosilansäure, Propylsiliconsäure, „Silicobuttersäure"** $C_3H_8O_2Si = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SiO_2H$. *B.* Beim Eintropfen von Propylsiliciumtrichlorid in Eiswasser (MELZER, *B.* **41**, 3391). — Amorph. Unschmelzbar. Unlöslich.

Propylmonosilanorthosäure-triäthylester, Orthosilicobuttersäure-triäthylester $C_9H_{22}O_3Si = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Si(O \cdot C_2H_5)_3$. *B.* Beim Behandeln von Propylsiliciumtrichlorid mit absol. Alkohol (MELZER, *B.* **41**, 3391). — Flüssigkeit von angenehmem aromatischem Geruch. Kp: 177—179°. D: 0,8945.

Propylmonosilanorthosäure-trichlorid, Orthosilicobuttersäure-trichlorid, Si.Si.Si-Trichlor-propylmonosilan, Propylsiliciumtrichlorid $C_3H_7Cl_3Si = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SiCl_3$. *B.* Aus Propylmagnesiumbromid und $SiCl_4$ in Äther (M., *B.* **41**, 3390). — Stechend riechende Flüssigkeit. Raucht stark an der Luft. Kp: 123—125°. — Gibt beim Eintropfen in Eiswasser Propylmonosilansäure. Mit absol. Alkohol entsteht Propylmonosilanorthosäure-triäthylester.

4. **Isoamylmonosilansäure, Isoamylsiliconsäure, „Silicoisocapronsäure"** $C_5H_{12}O_2Si = C_5H_{11} \cdot SiO_2H$. *B.* Durch Einw. von Eiswasser auf Isoamylsiliciumtrichlorid (MELZER, *B.* **41**, 3392). — Glasklare, plastische, harzähnliche Masse (aus Äther). Erweicht beim Erwärmen ganz allmählich. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, schwer in Alkohol. Leicht löslich in alkoh. Kalilauge.

Isoamylmonosilanorthosäure-triäthylester, „Orthosilicoisocapronsäure-triäthylester" $C_{11}H_{26}O_3Si = C_5H_{11} \cdot Si(O \cdot C_2H_5)_3$. *B.* Durch Einw. von absol. Alkohol auf Isoamylsiliciumtrichlorid (M., *B.* **41**, 3393). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 195—200°. D: 0,9318.

Isoamylmonosilanorthosäure-trichlorid, Orthosilicoisocapronsäure-trichlorid, Si.Si.Si-Trichlor-isoamylmonosilan, Isoamylsiliciumtrichlorid $C_5H_{11}Cl_3Si = C_5H_{11} \cdot SiCl_3$. *B.* Aus Isoamylmagnesiumbromid und Siliciumtetrachlorid in Äther (M., *B.* **41**, 3392). — An der Luft stark rauchende Flüssigkeit von stechendem Geruch. Kp_9: 46°. D: 1,066. — Liefert bei der Einw. von Eiswasser Isoamylmonosilansäure. Beim Behandeln mit absol. Alkohol entsteht Isoamylmonosilanorthosäure-triäthylester.

5. Abkömmling des Disilans $H_3Si \cdot SiH_3$, Verbindung, die vom Typus $R \cdot SiH_2 \cdot SiH_3$ ableitbar ist.

(Vgl. Leitsätze, Bd. I, S. 10—11, § 12a.)

Hexaäthyldisilan, Disiliciumhexaäthyl $C_{12}H_{30}Si_2 = (C_2H_5)_3Si \cdot Si(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Si_2I_6 und Zinkdiäthyl (FRIEDEL, LADENBURG, *A. ch.* [5] **19**, 401; *A.* **203**, 251). — Flüssig. Kp: 250—253°. D°: 0,8510; D^{20}: 0,8403.

XXIV. C-Germanium-Verbindung.

Germaniumtetraäthyl $C_8H_{20}Ge = (C_2H_5)_4Ge$. *B.* Aus $GeCl_4$ und Zinkdiäthyl in der Kälte (WINKLER, *J. pr.* [2] **36**, 204). — Lauchartig riechende Flüssigkeit. Kp: 160°. Unlöslich in Wasser. — Verändert sich nicht an der Luft. Brennt mit düstergelbroter Flamme unter Ausstoßung eines weißen Rauches.

XXV. C-Zinn-Verbindungen.

1. Verbindung, die vom Typus $R \cdot Sn^{II}H$ ableitbar ist.

(Vgl. dazu Leitsätze, Bd. I, S. 10—11, § 12a.)

Zinndiäthyl $C_4H_{10}Sn = (C_2H_5)_2Sn$. *B.* Aus Äthyljodid und einer Legierung von 1 Tl. Natrium und 6 Tln. Zinn (LÖWIG, *A.* **84**, 309, 313). Aus Diäthylzinndichlorid (S. **635**) durch Behandlung der Lösung mit Zink (FRANKLAND, *A.* **85**, 338). — Öl. Zerfällt beim Destillieren in Zinn und Zinntetraäthyl (S. **632**) (F.). D^{15}: 1,558 (L.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther (F.). Oxydiert sich leicht an der Luft zu Diäthylzinnoxyd (S. **635**) (F.). Verbindet sich mit Chlor zu $(C_2H_5)_2SnCl_2$ (F.).

2. Verbindung, die vom Typus $R \cdot SnH_2-$ ableitbar ist.

(Vgl. dazu Leitsätze, Bd. I, S. 10—11, § 12a.)

Zinntriäthyl $C_6H_{15}Sn = (C_2H_5)_3Sn-$ s. S. **638**.

3. Verbindungen, die vom Typus $R \cdot Sn^{IV}H_3$ ableitbar sind, Stannane[1]).

(Vgl. dazu Leitsätze, Bd. I, S. 10—11, § 12a.)

1. Methylstannan $CH_6Sn = CH_3 \cdot SnH_3$.

Tetramethylstannan, Zinntetramethyl $C_4H_{12}Sn = (CH_3)_4Sn$. *B.* Durch Erhitzen von 4 Tln. Zinn-Natrium (mit 14% Na) mit 3 Tln. Methyljodid erst im Wasserbade und dann

---

[1]) Zur Bezeichnung „Stannane" vgl. MEYER-JACOBSON, Lehrbuch der organ. Chemie, 2. Aufl., Bd. I, Tl. I [Leipzig 1907], S. 449, 451.

auf 120°, neben Trimethylzinnjodid $(CH_3)_3SnI$ (S. 633); man trennt die Verbindungen durch Fraktionieren (LADENBURG, *A. Spl.* **8**, 75; vgl. CAHOURS, *A.* **114**, 372). — Ätherartig riechende Flüssigkeit. $Kp_{766,5}$: 76—77° (GHIRA, *G.* **24** I, 322); Kp: 78° (L.). D^0: 1,3138 (L.); $D_4^{25,5}$: 1,29136 (G.). In Wasser unlöslich (L.). n_α: 1,51749; n_D: 1,52009; n_γ: 1,53141 (G.). — Reduziert alkoh. Silbernitratlösung (L.). Gibt bei Einw. von Jod Trimethylzinnjodid (L.). Liefert beim Erwärmen mit SnI_4 Methylzinntrijodid (S. 637) und Trimethylzinnjodid (POPE, PEACHEY, *Chem. N.* **87**, 253; *C.* **1903** II, 552).

2. Äthylstannan $C_2H_8Sn = C_2H_5 \cdot SnH_3$.

Trimethyläthylstannan, Zinntrimethyläthyl $C_5H_{14}Sn = C_2H_5 \cdot Sn(CH_3)_3$. *B.* Aus Trimethylzinnjodid $(CH_3)_3SnI$ (S. 633) mit Zinkdiäthyl (CAHOURS, *A.* **122**, 59). Aus Trimethylzinnbromid oder -jodid durch Einw. von Äthylmagnesiumbromid in Äther (POPE, PEACHEY, *P. Ch. S.* No. 273). — Kp_{758}: 107—108° (PO., PE.). Kp: 125—128°; D: 1,243 (C.). — Jod liefert Äthyljodid und Trimethylzinnjodid (C.).

Dimethyldiäthylstannan, Zinndimethyldiäthyl $C_6H_{16}Sn = (C_2H_5)_2Sn(CH_3)_2$. *B.* Aus Diäthylzinndijodid $(C_2H_5)_2SnI_2$ (S. 635) und Zinkdimethyl (FRANKLAND, *A.* **111**, 50). Aus Dimethylzinndijodid und Zinkdiäthyl (MORGUNOW, *A.* **144**, 157). Aus Diäthylzinndihalogeniden durch Einw. von Magnesiummethyljodid oder aus Dimethylzinnhalogeniden durch Einw. von Äthylmagnesiumbromid in Äther (POPE, PEACHEY, *P. Ch. S.* No. 273). — Flüssig. Erstarrt nicht bei —13° (F.). Kp: 144—146° (F.); nicht unzersetzt destillierbar (M.). D^0: 1,2603 (M.); D^{19}: 1,232 (F.). — Jod liefert Methyljodid und Diäthylzinndijodid (M.).

Methyltriäthylstannan, Zinnmethyltriäthyl $C_7H_{18}Sn = (C_2H_5)_3Sn \cdot CH_3$. *B.* Aus Triäthylzinnjodid $(C_2H_5)_3SnI$ und Zinkdimethyl (CAHOURS, *A.* **122**, 60). — Kp: 162—163°. Jod spaltet in Methyljodid und Triäthylzinnjodid.

Tetraäthylstannan, Zinntetraäthyl $C_8H_{20}Sn = (C_2H_5)_4Sn$. *B.* Bei der Destillation von Zinndiäthyl (S. 631) (FRANKLAND, *A.* **85**, 340). Durch Einw. von Äthyljodid auf Zinn-Natrium (mit 14% Na), neben Triäthylzinnjodid; die Trennung erfolgt durch fraktionierte Destillation (LADENBURG, *A. Spl.* **8**, 64); zur völligen Befreiung von Triäthylzinnjodid löst man in Äther und leitet NH_3 ein, wobei die Verbindung $(C_2H_5)_3SnI + 2NH_3$ ausfällt (WERNER, *Z. a. Ch.* **17**, 97). Aus Zinkdiäthyl und Zinnchlorür (FRANKLAND, LAWRANCE, *Soc.* **35**, 130). Aus Äthylzinkjodid beim Erhitzen mit gepulvertem Zinn auf 150—160° (LETTS, COLLIE, *Philos. Magazine* [5] **22**, 45; *J.* **1886**, 1601). Aus Diäthylzinndijodid mit Zinkdiäthyl (BUCKTON, *A.* **109**, 225; FRANKLAND, *A.* **111**, 46). — *Darst.* Man gibt zu einer äther. Lösung von Äthylbromid Magnesiumband und hierauf allmählich Zinntetrabromid und versetzt die Masse nach 1-stdg. Kochen am Rückflußkühler mit Wasser und Salzsäure (PFEIFFER, SCHNURMANN, *B.* **37**, 320; vgl. POPE, PEACHEY, *P. Ch. S.* No. 273). — Flüssigkeit, leicht entzündlich (B.). Kp: 175° (P., SCH.), 181° (F., *A.* **111**, 46). D^{23}: 1,187 (F., *A.* **111**, 47). In Wasser unlöslich, in Äther löslich (B.). n_D: 1,5143 (GLADSTONE, *Soc.* **59**, 293). Molekularrefraktion und Molekulardispersion: G. — Wird von Natrium, Magnesium oder Aluminium nicht angegriffen (F., LAW.). Liefert beim Erwärmen mit konz. Salzsäure Äthan und Triäthylzinnchlorid (F., *A.* **111**, 49). Wird von Jod in C_2H_5I und Triäthylzinnjodid übergeführt (F., *A.* **111**, 48). Gibt bei längerer Einw. von SO_2 in Gegenwart von Luft Triäthylzinnsulfat $[(C_2H_5)_3Sn]_2SO_4$ und Triäthylzinnäthylsulfonat $(C_2H_5)_3Sn \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_2H_5$ (F., LAW.). Verbindet sich nicht mit NH_3 (W.).

3. Propylstannan $C_3H_{10}Sn = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SnH_3$.

Trimethylpropylstannan, Zinntrimethylpropyl $C_6H_{16}Sn = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Sn(CH_3)_3$. *B.* Aus Trimethylzinnbromid durch Propylmagnesiumbromid oder -jodid in Äther (POPE, PEACHEY, *P. Ch. S.* No. 273). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{764}: 129°.

Dimethyläthylpropylstannan, Zinndimethyläthylpropyl $C_7H_{18}Sn = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Sn(CH_3)_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus $Sn(CH_3)_2(C_2H_5)Br$ durch Propylmagnesiumbromid oder -jodid (PO., PE., *P. Ch. S.* No. 273). — Kp_{762}: 153°.

Triäthylpropylstannan, Zinntriäthylpropyl $C_9H_{22}Sn = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Sn(C_2H_5)_3$. Kp_{764}: 195° (PO., PE., *P. Ch. S.* No. 273).

Methyläthyldipropylstannan, Zinnmethyläthyldipropyl $C_9H_{22}Sn = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2Sn(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus $Sn(CH_3)(C_2H_5)I_2$ und $C_3H_7 \cdot MgBr$ (PO., PE., *P. Ch. S.* No. 273). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{758}: 183—184°.

Tetrapropylstannan, Zinntetrapropyl $C_{12}H_{28}Sn = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_4Sn$. *B.* Aus Tripropylzinnjodid mit Zinkdipropyl (CAHOURS, *J.* **1873**, 519). — Flüssig. Kp: 222—225°. D^{14}: 1,179.

4. **Isoamylstannan** $C_5H_{14}Sn = C_5H_{11} \cdot SnH_3$.

Tetraisoamylstannan, Zinntetraisoamyl $C_{20}H_{44}Sn = (C_5H_{11})_4Sn$. *B.* Aus Zinn-Natrium und Isoamyljodid (GRIMM, *A.* **92**, 394). — Flüssig. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

4. Verbindungen, die vom Typus $R \cdot Sn^{IV}H_2 \cdot OH$ ableitbar sind.

(Vgl. dazu Leitsätze, Bd. I, S. 10—11, § 12a.)

1. Verbindung $CH_6OSn = CH_3 \cdot SnH_2 \cdot OH$.

Trimethylzinnhydroxyd, Zinntrimethylhydroxyd $C_3H_{10}OSn = (CH_3)_3Sn \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht bei Einw. von 4 Tln. Zinn-Natrium (14 % Na) auf 3 Tle. Methyljodid beim Erhitzen im Wasserbad, dann auf 120°, neben Zinntetramethyl (LADENBURG, *A. Spl.* **8**, 75; vgl. *B.* **3**, 358). Beim Erhitzen von 1 Tl. Zinn mit 2½—3 Tln. Methyljodid auf 150° bis 160°, neben Dimethylzinndijodid $(CH_3)_2SnI_2$ (CAHOURS, *A.* **114**, 367). Aus Zinntetramethyl bei Einw. von Jod (L., *A. Spl.* **8**, 77). Aus Zinntetrajodid und Methylmagnesiumjodid in Äther, neben Methylzinntrijodid $CH_3 \cdot SnI_3$ (PFEIFFER, HELLER, *B.* **37**, 4619). Die freie Base erhält man aus dem Jodid mit Kalilauge (C., *A.* **114**, 377). — Prismen. Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen (C., *A.* **114**, 377). Schwer löslich in Wasser mit stark alkal. Reaktion, löslich in Alkohol (C., *A.* **114**, 377). Elektrische Leitfähigkeit: BREDIG, *Ph. Ch.* **13**, 303. — Das Jodid gibt bei Einw. von Natrium Zinntetramethyl, bei Einw. von Natriumäthylat außerdem wenig Trimethylzinnäthylat (s. u.) (L.).

Salze. $C_3H_9Sn \cdot I$. Flüssig. Kp: 170°; D^0: 2,1432; D^{18}: 2,1096 (L.). — $(C_3H_9Sn)_2 \cdot SO_4$. Prismen (C., *A.* **114**, 378). Rhombisch-bipyramidal (HJORTDAHL, *J.* **1879**, 773; **1880**, 939; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **2**, 359). — Formiat $C_3H_9Sn \cdot CHO_2$. Prismen. Leicht schmelzbar. Sublimierbar. Leicht löslich in Alkohol und Äther (C., *A.* **114**, 378). — Acetat $C_3H_9Sn \cdot C_2H_3O_2$. Nadeln. Destilliert ohne Zers. Leicht löslich in Alkohol und Äther, weniger in Wasser (C., *A.* **114**, 379). — $C_3H_9Sn \cdot I + 2NH_3$. Prismen (C., *A.* **122**, 56).

Trimethylzinnäthylat $C_5H_{14}OSn = (CH_3)_3Sn \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Trimethylzinnjodid (s. o.) mit Natriumäthylat bei 130°, neben Zinntetramethyl (L., *A. Spl.* **8**, 79; *B.* **3**, 358). — Flüssig. Kp: 65—66°. — Gibt bei der Destillation mit Natrium Zinntetramethyl.

2. Verbindung $C_2H_8OSn = C_2H_5 \cdot SnH_2 \cdot OH$.

Triäthylzinnhydroxyd, Zinntriäthylhydroxyd $C_6H_{16}OSn = (C_2H_5)_3Sn \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht neben Zinntetraäthyl beim Erhitzen von 80 g Äthyljodid mit 100 g Zinn-Natrium (14 % Na) (LADENBURG, *A. Spl.* **8**, 64; vgl. LÖWIG, *A.* **84**, 308; CAHOURS, *A.* **114**, 246, 361). Bei Einw. von Jod auf Zinntetraäthyl (LA., *A. Spl.* **8**, 65). Bei der Einw. von Jod auf Dizinnhexaäthyl (S. 638) (LA., *A. Spl.* **8**, 71). Aus Dizinnhexaäthyl beim Erhitzen mit Äthyljodid auf ca. 220° (LA., *B.* **4**, 19). Das Chlorid entsteht aus Dizinnhexaäthyl mit $SnCl_4$ (LA., *B.* **3**, 647). Aus dem Jodid erhält man die Base durch Destillation mit Kalilauge (CAHOURS, *A.* **114**, 362). — Krystalle (aus Äther). F: 43° (LA., *A. Spl.* **8**, 74), 44—45° (C., *A.* **114**, 362). Kp: 272° (C.). — Gibt bei längerem Erhitzen auf eine dem Siedepunkt naheliegende Temp. ein Anhydrid. Die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch. Das Jodid gibt beim Erhitzen mit Natrium Dizinnhexaäthyl (LA., *A. Spl.* **8**, 65). Bei der Einw. von Jod auf das Jodid entsteht Diäthylzinndijodid $(C_2H_5)_2SnI_2$ (S. 635) (LA., *A. Spl.* **8**, 72). Aus Triäthylzinnjodid und Natriumäthylat entsteht Triäthylzinnäthylat (S. 634) (LA., *A. Spl.* **8**, 73).

Salze. $C_6H_{15}Sn \cdot Cl$. Flüssigkeit von durchdringendem Geruch. Erstarrt bei 0° krystallinisch. Kp: 208—210°. D^8: 1,428. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Methylalkohol (C., *A.* **114**, 363). — $C_6H_{15}Sn \cdot Br$. Flüssigkeit von heftigem Geruch. Kp: 222—224° (C., *A.* **114**, 364). D: 1,630 (LÖ., *A.* **84**, 330). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (C.). — $C_6H_{15}Sn \cdot I$. Flüssig. Kp: 231° (LA., *A. Spl.* **8**, 65), 235° bis 238° (C., *A.* **114**, 361). D^{22}: 1,833 (C.). — $(C_6H_{15}Sn)_2S$. Bernsteingelbe Flüssigkeit (KULMIZ, *J.* **1860**, 377). — $(C_6H_{15}Sn)_2SO_4$. Dimorph. Die stabile Form krystallisiert hexagonal (HJORTDAHL, *J.* **1879**, 773; **1880**, 939), die labile bildet reguläre Oktaeder (H.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **2**, 359). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (C., *A.* **114**, 364). — $(C_6H_{15}Sn)_2SeO_4$. Reguläre Oktaeder (HJORTDAHL, *Z. Kr.* **4**, 291; *J.* **1880**, 939; vgl. *Groth,*

Ch. Kr. **2**, 327, 359). In Wasser und Alkohol löslich (H.). — $C_6H_{15}Sn \cdot NO_3$. Firnis. Leicht löslich in Alkohol und Äther (Lö., *A.* **84**, 328). — $C_6H_{15}Sn \cdot PO_3H_2$. Nadelbüschel. Sehr leicht löslich in verd. Alkohol, schwieriger in Äther, ziemlich in warmem Wasser (KULMIZ, *J.* **1860**, 378). — $(C_6H_{15}Sn)_2CO_3$. Prismen (aus Äther) (K.). — Formiat $C_6H_{15}Sn \cdot CHO_2$. Nadeln. Sublimierbar. Leicht löslich in verd. Alkohol, weniger in Wasser (K.; C., *A.* **114**, 365). — Cyanid $C_6H_{15}Sn \cdot CN$. Nadeln. Sublimierbar (C., *A.* **114**, 364; **122**, 50). — Acetat $C_6H_{15}Sn \cdot C_2H_3O_2$. Nadeln. Kp: 230°. Sublimierbar (C., *A.* **114**, 366). — Butyrat $C_6H_{15}Sn \cdot C_4H_7O_2$. Nadeln. Sublimierbar. Ziemlich leicht löslich in Alkohol (C., *A.* **114**, 366). — Oxalat $(C_6H_{15}Sn)_2C_2O_4 + H_2O$. Prismen (aus verd. Alkohol). Löslich in Wasser, Alkohol und Äther (C., *A.* **114**, 366). — Cyanat $C_6H_{15}Sn \cdot CON$. Prismen (K.; C., *A.* **122**, 51). — Tartrat $(C_6H_{15}Sn)_2C_4H_4O_6 + H_2O$. Würfel. Löslich in Wasser, leichter in verd. Alkohol (K.). — Ditartrat $C_6H_{15}Sn \cdot C_4H_5O_6 + H_2O$. Krystalle (K.).

$C_6H_{15}Sn \cdot I + 2NH_3$. Nadeln. Löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in Alkohol (C., *A.* **122**, 55), unlöslich in Äther (WERNER, *Z. a. Ch.* **17**, 97). — $2C_6H_{15}Sn \cdot Cl + PtCl_4$. Dunkelrote, nach dem Stehen über Schwefelsäure schwarze Nadeln (K.). — $C_6H_{15}Sn \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Oktaeder (K.). — Verbindung von Triäthylzinnjodid mit Isoamylamin $C_6H_{15} \cdot Sn \cdot I + 2C_5H_{13}N$. Schuppen. Löslich in Alkohol (C., *A.* **122**, 56).

Triäthylzinnäthylat $C_8H_{20}OSn = (C_2H_5)_3Sn \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Triäthylzinnjodid mit Natriumäthylat (LADENBURG, *A. Spl.* **8**, 73). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 190—192°. D°: 1,2634. — Wird durch Wasser sofort zersetzt in Alkohol und Triäthylzinnhydroxyd.

3. Verbindungen $C_3H_{10}OSn = C_3H_7 \cdot SnH_2 \cdot OH$.

1. ***Verbindung*** $C_3H_{10}OSn = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SnH_2 \cdot OH$.

Methyläthylpropylzinnjodid, Zinnmethyläthylpropyljodid $C_6H_{15}ISn = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Sn(CH_3)(C_2H_5)I$. Ist in einer optisch inaktiven und einer rechtsdrehenden Form erhalten worden. — a) Inaktive Form. *B.* Man behandelt Trimethylzinnjodid mit Zinkdiäthyl; aus dem erhaltenen Trimethyläthylstannan erhält man mit Jod Dimethyläthylzinnjodid, aus diesem mit Zinkdipropyl Dimethyläthylpropylstannan und aus letzterem schließlich durch Einw. von Jod das Methyläthylpropylzinnjodid (POPE, PEACHEY, *P. Ch. S.* No. 219). — Gelbes Öl. Kp: 270°. Fast unlöslich in Wasser. — b) Rechtsdrehende Form. *B.* Man setzt inaktives Methyläthylpropylzinnjodid mit d-camphersulfonsaurem Silber um, filtriert und engt ein; behandelt man das sich ausscheidende camphersulfonsaure Salz (Syst. No. 1572) mit Kaliumjodid, so erhält man rechtsdrehendes Methyläthylpropylzinnjodid (P., P., *P. Ch. S.* No. 219; s. ferner *P. Ch. S.* No. 224). — Flüssig. $[\alpha]_D$: +23° (in Äther).

Tripropylzinnhydroxyd, Zinntripropylhydroxyd $C_9H_{22}OSn = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_3Sn \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Zinn-Natrium (mit 10% Na) und Propyljodid; es gibt mit Kalilauge oder Ammoniak die Base (CAHOURS, *C. r.* **88**, 726; C., DEMARÇAY, *C. r.* **88**, 1114; *Bl.* [2] **34**, 475). — Prismen. Flüchtig. Kaum löslich in Wasser (C., D.). — Jodid. $C_9H_{21}Sn \cdot I$. Kp: 260—262° (C., D.). D^{16}: 1,692 (C., *C. r.* **76**, 137; *J.* **1873**, 519).

2. ***Verbindung*** $C_3H_{10}OSn = (CH_3)_2CH \cdot SnH_2 \cdot OH$.

Triisopropylzinnhydroxyd, Zinntriisopropylhydroxyd $C_9H_{22}OSn = [(CH_3)_2CH]_3Sn \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Zinn-Natrium (mit 10% Na) und Isopropyljodid; es gibt mit Kalilauge die Base (CAHOURS, DEMARÇAY, *C. r.* **88**, 1116; *Bl.* [2] **34**, 476). — Öl. — Jodid $C_9H_{21}Sn \cdot I$. Flüssig. Kp: 256—258°.

4. Verbindung $C_4H_{12}OSn = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot SnH_2 \cdot OH$.

Triisobutylzinnhydroxyd, Zinntriisobutylhydroxyd $C_{12}H_{28}OSn = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_3Sn \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Zinn-Natrium (mit 8—10% Na) und Isobutyljodid; es gibt mit Kalilauge die Base (CAHOURS, DEMARÇAY, *C. r.* **89**, 70; *Bl.* [2] **34**, 477). — Flüssig. Kp: 311—314° (C., D.). — Jodid $C_{12}H_{27}Sn \cdot I$. Flüssig. Kp: 284—286° (C., D.). D^{15}: 1,540 (C., *C. r.* **77**, 1404; *J.* **1873**, 520).

5. Verbindung $C_5H_{14}OSn = C_5H_{11} \cdot SnH_2 \cdot OH$.

Triisoamylzinnhydroxyd, Zinntriisoamylhydroxyd $C_{15}H_{34}OSn = (C_5H_{11})_3Sn \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Zinn-Natrium (mit 10% Na) und Isoamyljodid; es gibt mit Kalilauge die Base (CAHOURS, DEMARÇAY, *C. r.* **89**, 73; *Bl.* [2] **34**, 477; vgl. GRIMM, *A.* **92**, 384, 393). — Flüssig. Nicht unzersetzt bei 335—338° siedend (C., D.).

Salze. $C_{15}H_{33}Sn \cdot Cl$. Öl. Unlöslich in Wasser (G., *A.* **92**, 393). — $C_{15}H_{33}Sn \cdot I$. Flüssig. Kp: 302—305° (C., D.).

5. Verbindungen, die vom Typus $R \cdot Sn^{IV}H(OH)_2$ bezw. $R \cdot Sn^{IV}HO$ ableitbar sind.

(Vgl. dazu Leitsätze, Bd. I, S. 10—11, § 12a.)

1. Verbindung $CH_6O_2Sn = CH_3 \cdot SnH(OH)_2$ bezw. Anhydroform $CH_3 \cdot SnHO$.

Dimethylzinnoxyd, Zinndimethyloxyd, Dimethylstannon $C_2H_6OSn = (CH_3)_2SnO$ und seine Salze $(CH_3)_2SnAc_2$. *B.* Das Jodid $(CH_3)_2SnI_2$ entsteht beim Erhitzen von Stanniol mit $2^1/_2$—3 Tln. Methyljodid auf 150—160°; es gibt in Wasser mit Ammoniak das Oxyd (Cahours, *A.* **114**, 367, 373). Das Oxyd bildet sich neben Trimethylzinnhydroxyd bei 1—2-tägiger Einw. von alkal. Zinnchlorürlösung auf Methyljodid in Alkohol (Pfeiffer, Lehnardt, *B.* **36**, 3030). Durch Erwärmen von Methylstannonsäure (S. 637) mit Kalilauge, neben Zinnsäure und etwas Trimethylzinnhydroxyd (P., L., *B.* **36**, 1061). — Amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther; unlöslich in wäßr. Alkalien (C.). — Gibt mit Säuren die entsprechenden Salze (C.).

Salze. $C_2H_6SnCl_2$. Rhombische (Hjortdahl, *J.* **1879**, 772; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 221) Prismen. F: 90°; Kp: 188—190°. Löslich in Äther und Wasser, leichter in Alkohol (C., *A.* **114**, 374). — $C_2H_6SnBr_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 74° (Pfeiffer, Lehnardt, *B.* **36**, 1061). Kp: 208—210° (C.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, leichter in Alkohol (C.). — $C_2H_6SnI_2$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 30°. Kp: 228°. D^{22}: 2,872. Reichlich löslich in Alkohol, Methylalkohol, Äther und Aceton (C.). — $C_2H_6SnSO_4$. Prismen. Monoklin-prismatisch (H., *J.* **1879**, 773; **1880**, 939; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **2**, 392). Leicht löslich in Wasser, nicht merklich in siedendem Alkohol (C.). — Formiat $C_2H_6Sn(CHO_2)_2$. Prismen (aus Alkohol). Rhombisch-bipyramidal (H., *J.* **1879**, 772; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 18). Zum Teil unzersetzt sublimierbar (C.). — Acetat $C_2H_6Sn(C_2H_3O_2)_2$. Krystalle. Sublimierbar (C.). — Butyrat $C_2H_6Sn(C_4H_7O_2)_2$ (C.).

$C_2H_6SnCl_2 + PtCl_4 + 7H_2O$. Rote Krystalle. Rhombisch-bipyramidal (H.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 564).

2. Verbindung $C_2H_8O_2Sn = C_2H_5 \cdot SnH(OH)_2$ bezw. Anhydroform $C_2H_5 \cdot SnHO$.

Diäthylzinnoxyd, Zinndiäthyloxyd, Diäthylstannon $C_4H_{10}OSn = (C_2H_5)_2SnO$ und seine Salze $(C_2H_5)_2SnAc_2$. *B.* Das Jodid $(C_2H_5)_2SnI_2$ entsteht bei Einw. von Zinn auf Äthyljodid im Sonnenlicht oder, weniger gut, beim Erhitzen auf 180° (Frankland, *A.* **85**, 332; Cahours, *A.* **114**, 244). Durch Erhitzen von Zinn-Natrium mit Äthyljodid, neben Triäthylzinnjodid (C., *A.* **114**, 246). Aus Zinntetraäthyl mit 4 At. Jod (Ladenburg, *B.* **4**, 20). Aus Triäthylzinnjodid mit Jod (C., *A.* **114**, 361). Aus Zinndiäthyl mit Jod (Löwig, *A.* **84**, 321). Analog entsteht das Bromid aus Zinndiäthyl mit Brom (Lö.). Das Chlorid entsteht aus Dizinnhexaäthyl (S. 638) beim Erwärmen mit konz. Salzsäure (La., *B.* **3**, 647). Aus Dizinnhexaäthyl mit Chlor in CCl_4 (La., *A. Spl.* **8**, 70). Die Base erhält man aus dem Jodid durch Behandlung mit Ammoniak (F.; C., *A.* **114**, 354). Diäthylzinnoxyd erhält man ferner durch 6—8-stdg. Erwärmen einer alkal.-alkoh. Lösung von Stannohydroxyd mit Äthyljodid, Abdestillieren des Alkohols und Einleiten von CO_2 in die noch warme Lösung (Pfeiffer, *B.* **35**, 3305). — Amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther (F.). Leicht löslich in Säuren und Alkalien (F.). — Überschüssiges Jod wirkt auf das Jodid $(C_2H_5)_2SnI_2$ sofort ein unter Bildung von C_2H_5I und SnI_4 (C., *A.* **114**, 245).

Salze und Doppelverbindungen. $C_4H_{10}SnCl_2 + C_4H_{10}SnO$. *B.* Durch Lösen von Diäthylzinnoxyd in einer wäßr. Lösung des Chlorids oder durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak zu einer heißen alkoh. Chloridlösung (Strecker, *A.* **123**, 368). — $C_4H_{10}SnCl_2$. *B.* Durch Einw. von Salzsäure auf Diäthylzinnoxyd (C., *A.* **114**, 355; Pfeiffer, *B.* **35**, 3306). Rhombische (Hjortdahl, *J.* **1879**, 772) Krystalle. Schmilzt wasserhaltig bei 74° (P.), wasserfrei bei 84° (P.), 85° (La., *B.* **3**, 647). Die wasserfreie Verbindung nimmt an der Luft, sowie beim Umkrystallisieren aus Äther wieder Wasser auf (P.). Sublimierbar (C., *A.* **114**, 356). Kp: 220° (C., *A.* **114**, 356). Ist frisch gefällt in Alkali löslich (P.). — $C_4H_{10}SnBr_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 63° (Werner, *Z. a. Ch.* **17**, 90). Kp: 232—233° (C., *A.* **114**, 357). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (C.). — $C_4H_{10}SnI_2 + 3C_4H_{10}SnO$. Vgl. darüber: St., *A.* **105**, 311; **123**, 368; Lö., *A.* **84**, 324. — $C_4H_{10}SnI_2 + C_4H_{10}SnO$. Vgl. darüber: (St., *A.* **105**, 310; Lö., *A.* **84**, 322). — $C_4H_{10}SnI_2$. Nadeln (aus Alkohol). Wird am besten durch mehrmaliges Ausfällen aus methylalkoholischer Lösung mit Wasser gereinigt (W.,

Z. a. Ch. **17**, 88). F: 44—45° (PFEIFFER, *B.* **35**, 3305). Kp: 245—246° (C., *A.* **114**, 245). Schwer löslich in kaltem Wasser, reichlich in der Hitze, leicht in Äther (C.). — $C_4H_{10}SnSO_4$. Blättchen. In Wasser und Alkohol löslich (C., *A.* **114**, 358). — $C_4H_{10}Sn(NO_3)_2 + C_4H_{10}SnO + H_2O$. Vgl. darüber ST., *A.* **123**, 369. — $C_4H_{10}Sn(NO_3)_2$. Prismen. In Wasser und Alkohol löslich (C., *A.* **114**, 359). — $C_4H_{10}Sn \cdot PO_4H$. Nadeln (W.). — Formiat $C_4H_{10}Sn(CHO_2)_2$. Prismen (aus Alkohol). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (C., *A.* **114**, 359). — Jodid-cyanid $C_4H_{10}SnI_2 + C_4H_{10}Sn(CN)_2$. *B.* Aus dem Jodid mit Silbercyanid (C., *A.* **122**, 48). Krystallpulver. — Acetat $C_4H_{10}Sn(C_2H_3O_2)_2$. Prismen oder Tafeln (aus Alkohol). In Wasser schwer löslich, ziemlich leicht in Alkohol, Methylalkohol und Äther (C., *A.* **114**, 360). — Oxalat $C_4H_{10}SnC_2O_4$. Amorphes Pulver (C., *A.* **114**, 359). — Rhodanid $C_4H_{10}Sn(SCN)_2$. Krystalle (aus Alkohol). In Alkohol und Äther leicht löslich (C., *A.* **122**, 49).

$C_4H_{10}SnCl_2 + 2NH_3$. Amorphes weißes Pulver. Wird durch Wasser zersetzt (W., *Z. a. Ch.* **17**, 95). — $C_4H_{10}SnI_2 + 2NH_3$ (W., *Z. a. Ch.* **17**, 96). — $C_4H_{10}SnCl_2 + PtCl_4 + 7H_2O$. Wahrscheinlich tetragonale Bipyramiden (HJORTDAHL, *J.* **1879**, 772; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 551). — $2C_4H_{10}SnO + [(C_2H_5)_3Sn]_2SO_4$. Vgl. darüber ST., *A.* **123**, 370.

3. Verbindungen $C_3H_{10}O_2Sn = C_3H_7 \cdot SnH(OH)_2$ bezw. deren Anhydroformen $C_3H_8OSn = C_3H_7 \cdot SnHO$.

1. *Verbindung* $C_3H_{10}O_2Sn = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SnH(OH)_2$ bezw. $C_3H_8OSn = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SnHO$.

Dipropylzinnoxyd, Zinndipropyloxyd, Dipropylstannon $C_6H_{14}OSn = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2SnO$ und seine Salze $(C_3H_7)_2SnAc_2$. *B.* Das Jodid $(C_3H_7)_2SnI_2$ entsteht beim Erhitzen von Propyljodid mit Stanniol (CAHOURS, DEMARÇAY, *C. r.* **88**, 1112; *Bl.* [2] **34**, 475).

Salze. $C_6H_{14}SnCl_2$. *B.* Aus dem Jodid durch Kalilauge und Behandeln der erhaltenen flockigen Niederschläge mit Salzsäure (C., D.). Rhombisch-bipyramidal (HJORTDAHL, *J.* **1879**, 772; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **1**, 222). F: 80—81°. — $C_6H_{14}SnI_2$. Flüssig. Kp: 270—273°. Zerfällt bei der Destillation zum Teil in SnI_2, C_3H_6 und C_3H_8 (C., D.).

2. *Verbindung* $C_3H_{10}O_2Sn = (CH_3)_2CH \cdot SnH(OH)_2$ bezw. $C_3H_8OSn = (CH_3)_2CH \cdot SnHO$.

Diisopropylzinnoxyd, Zinndiisopropyloxyd, Diisopropylstannon $C_6H_{14}OSn = [(CH_3)_2CH]_2SnO$ und seine Salze $(C_3H_7)_2SnAc_2$. *B.* Das Jodid $(C_3H_7)_2SnI_2$ entsteht durch Erhitzen von Isopropyljodid mit Stanniol (CAHOURS, DEMARÇAY, *C. r.* **88**, 1115; *Bl.* [2] **34**, 476).

Salze. $C_6H_{14}SnCl_2$. Nadeln. F: 56,5—57,5°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. — $C_6H_{14}SnI_2$. Kp: 265—268°.

4. Verbindung $C_4H_{12}O_2Sn = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot SnH(OH)_2$ bezw. deren Anhydroform $C_4H_{10}OSn = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot SnHO$.

Diisobutylzinnoxyd, Zinndiisobutyloxyd, Diisobutylstannon $C_8H_{18}OSn = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2SnO$ und seine Salze $(C_4H_9)_2SnAc_2$. *B.* Das Jodid entsteht bei längerem Erhitzen von Isobutyljodid mit Stanniol auf 120—125° (CAHOURS, DEMARÇAY, *C. r.* **89**, 68; *Bl.* [2] **34**, 476).

Salze. $C_8H_{18}SnCl_2$. Asbestähnliche Nadeln. Erstarrungspunkt 5—6°. Kp: 200° bis 262°. — $C_8H_{18}SnI_2$. Flüssig. Kp: 290—295°.

5. Verbindung $C_5H_{14}O_2Sn = C_5H_{11} \cdot SnH(OH)_2$ bezw. deren Anhydroform $C_5H_{12}OSn = C_5H_{11} \cdot SnHO$.

Diisoamylzinnoxyd, Zinndiisoamyloxyd, Diisoamylstannon $C_{10}H_{22}OSn = (C_5H_{11})_2SnO$ und seine Salze $(C_5H_{11})_2SnAc_2$. *B.* Man behandelt Zinn-Natrium mit Isoamyljodid und läßt die ätherische, mit etwas Alkohol versetzte Lösung des Reaktionsproduktes langsam an der Luft verdunsten (GRIMM, *A.* **92**, 384, 390). — Amorphes Pulver.

Salze. $C_{10}H_{22}SnCl_2$. Öl. Erstarrt bei 4—5° krystallinisch. — $C_{10}H_{22}SnSO_4$. Amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser.

6. Verbindung $R \cdot Sn^{IV}(OH)_3$ bezw. $R \cdot Sn^{IV}O \cdot OH$, Stannonsäure.

Methylstannonsäure, Methylstannoxylsäure, „Zinnmethylsäure" CH_4O_2Sn $= CH_3 \cdot SnO \cdot OH$. *B.* Durch 24-stdge. Einw. von Methyljodid auf eine kalte alkoh.-alkal. Kaliumstannitlösung, Einleiten von CO_2 bei gewöhnlicher Temp., Einengen auf $^1/_3$, Lösen des Niederschlags in Jodwasserstoffsäure und Erwärmen des Jodids mit Ammoniak (G. Meyer, *B.* **16**, 1442; Pfeiffer, Lehnardt, *B.* **36**, 1057; vgl. Pope, Peachey, *Chem. N.* **87**, 253; *C.* **1903** II, 552). — Weißes Pulver. Unschmelzbar (Pf., L.); zersetzt sich langsam bei 120—130° (Po., Pe., *C.* **1903** II, 552). Unlöslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in siedendem Eisessig und siedender Ameisensäure (Po., Pe.). Aus der essigsauren Lösung scheidet sich erst beim Kochen mit Ammoniak die Säure aus (Po., Pe., *C.* **1903** II, 552). Löslich in Mineralsäuren und in Ätzalkalien, unlöslich in Soda; löslich in einer wäßr. Lösung des Methylzinntribromids (Pf., L.). — Gibt beim Kochen mit konz. Kalilauge Methan, Trimethylzinnhydroxyd und Dimethylstannon (Pf., L.; Po., Pe., *C.* **1903** II, 552). Beim Schmelzen mit Ätzkali entstehen Methan und Zinntetramethyl (Po., Pe., *C.* **1903** II, 552).

Methylstannonsäure-schwefelsäure-anhydrid, basisches Methylzinnsulfat $CH_4O_5SSn = CH_3 \cdot Sn(OH)(SO_4)$. *B.* Durch Lösen von Methylstannonsäure in verd. Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4 : 1 Vol. Wasser) (Pfeiffer, Lehnardt, *B.* **36**, 3028). — Krystallinisches Pulver, Krystallwasser enthaltend. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Methylorthostannonsäuretrichlorid, Methylzinntrichlorid $CH_3Cl_3Sn = CH_3 \cdot SnCl_3$. *B.* Durch Lösen von Methylstannonsäure in Salzsäure oder durch Überleiten von trocknem Chlorwasserstoff über Methylstannonsäure bei gelinder Wärme (Pope, Peachey, *Chem. N.* **87**, 254; *C.* **1903** II, 553; Pfeiffer, Lehnardt, *B.* **36**, 3028) oder durch Behandlung von Methylstannonsäure mit Phosphortrichlorid (Po., Pe., *C.* **1903** II, 552). — Durchsichtige Prismen (aus Ligroin), die an der Luft rauchen und bald zerfließen (Pf., L.). F: 43° (Pf., L.). Klar löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln (Pf., L.).

Methylorthostannonsäuretribromid, Methylzinntribromid $CH_3Br_3Sn = CH_3 \cdot SnBr_3$. *B.* Durch Erwärmen von Methylstannonsäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure (Pfeiffer, Lehnardt, *B.* **36**, 1059; Pope, Peachey, *Chem. N.* **87**, 254; *C.* **1903** II, 552). — Farblose Prismen (aus Petroläther), die an der Luft rauchen (Po., Pe.). F: 50—55° (Po., Pe.), 53° (Pf., L.). Destilliert ohne Zers. (Po., Pe.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, klar löslich in Wasser (Po., Pe.). Ist in wäßr. Lösung stark hydrolysiert; Leitvermögen von verd. wäßr. Lösungen: Shukow, *B.* **38**, 2691. — Aus der wäßr. Lösung fällt Ammoniak Methylstannonsäure (Weinsäure, nicht aber Salmiak verhindert die Fällung) (Pf., L.). Mit H_2S entsteht ein amorpher, in Schwefelammonium löslicher Niederschlag (wahrscheinlich die mit etwas Methylstannonsäure verunreinigte Methyldithiostannonsäure $CH_3 \cdot SnS \cdot SH$) (Pf., L.).

Methylorthostannonsäuretrijodid, Methylzinntrijodid $CH_3I_3Sn = CH_3 \cdot SnI_3$. *B.* Durch Lösen von Methylstannonsäure in Jodwasserstoffsäure (Pfeiffer, Lehnardt, *B.* **36**, 1058; Pope, Peachey, *C.* **1903** II, 552). Durch mehrstündiges Erwärmen von 2 Tln. Tetramethylstannan mit 7 Tln. SnI_4 auf dem Wasserbade (Po., Pe., *Chem. N.* **87**, 253; *C.* **1903** II, 552). Durch Erhitzen von Zinnjodür mit 2 Mol.-Gew. Methyljodid auf 160° (Pfeiffer, Heller, *B.* **37**, 4619). Durch Kochen von Zinntetrajodid mit 4 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid in Äther (Pf., H.). — Flache gelbliche Nadeln (aus Alkohol), prismatische Krystalle aus Nitrobenzol (Pf., L., *B.* **36**, 1059). F: 86,5° (Pf., L., *B.* **36**, 1059), 82—84° (Po., Pe.). Unzersetzt flüchtig bei vorsichtigem Erwärmen (Po., Pe.); zersetzt sich bei der Destillation zum größten Teil (Pf., L., *B.* **36**, 1059). Mit Wasserdampf nicht unzersetzt flüchtig (Pf., L., *B.* **36**, 1059). In Wasser gut bei gewöhnlicher Temp. löslich (Pf., L., *B.* **36**, 3027, Anm.). Sehr leicht löslich in Äther, Methyl- und Äthylalkohol, Ligroin, Benzol, Chloroform (Pf., L., *B.* **36**, 1059). — Die stark sauer reagierende wäßr. Lösung scheidet auf Zusatz von Salpetersäure Jod ab (Pf., L., *B.* **36**, 1059). Aus der heißen Lösung fällen Ammoniak oder Natronlauge Methylstannonsäure (Pf., L., *B.* **36**, 1059; Po., Pe., *C.* **1903** II, 552).

Verbindung $C_2H_6S_3Sn_2 = CH_3 \cdot SnS \cdot S \cdot SnS \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von H_2S in eine wäßr. mit etwas Salzsäure versetzte Lösung von Methylzinntrijodid (Pfeiffer, Lehnardt, *B.* **36**, 3029). — Weißer Niederschlag. Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Löslich in Säuren (unter Entwicklung von H_2S) und in Schwefelammonium.

7. Verbindung, die vom Typus $R \cdot Sn^{IV}H_2 \cdot Sn^{IV}H_3$ ableitbar ist.

(Vgl. dazu Leitsätze, Bd. I, S. 10—11, § 12a.)

Dizinnhexaäthyl $C_{12}H_{30}Sn_2 = (C_2H_5)_3Sn \cdot Sn(C_2H_5)_3$ bezw. **Zinntriäthyl** $C_6H_{15}Sn = (C_2H_5)_3Sn$. Die vaporimetrische Bestimmung der Molekulargröße (bei 255°) ergab die Formel $(C_2H_5)_6Sn_2$ (LADENBURG, *A. Spl.* **8**, 69). Die ebullioskopische Bestimmung in Äther ergab, daß in einer $1^3/_4$%igen Lösung etwa zu gleichen Teilen Moleküle $(C_2H_5)_3Sn$ und $(C_2H_5)_6Sn_2$ vorhanden sind (RÜGHEIMER, *A.* **364**, 51). — *B.* Beim Erhitzen von Triäthylzinnjodid mit Natrium (LADENBURG, *A. Spl.* **8**, 65). Beim Erhitzen von Äthyljodid mit Zinn-Natrium (20% Na) (CAHOURS, *A.* **114**, 251, 255). — Penetrant riechende Flüssigkeit. Kp: 265—270° (L., *A. Spl.* **8**, 66). Kp_{14}: 146—148°; Kp_{19}: 155—157° (R.). D^0: 1,4115 (L., *A. Spl.* **8**, 67). In Wasser und verd. Alkohol unlöslich (L., *A. Spl.* **8**, 66). — Scheidet aus alkoh. Silbernitratlösung Silber ab (L., *A. Spl.* **8**, 67). Gibt beim Erwärmen mit konz. Salzsäure Diäthylzinndichlorid (L., *B.* **3**, 647). — $SnCl_4$ erzeugt Triäthylzinnchlorid (L., *B.* **3**, 647). Bei der Einw. von Chlor entsteht Diäthylzinndichlorid (L., *A. Spl.* **8**, 70). Bei der Einw. von Jod entsteht Triäthylzinnjodid (L., *A. Spl.* **8**, 71). Beim Erhitzen mit Äthyljodid auf ca. 220° entsteht Triäthylzinnjodid (L., *B.* **4**, 19).

XXVI. C-Blei-Verbindungen.

1. Verbindungen, die vom Typus $R \cdot PbH_3$ ableitbar sind, Plumbane.

(Vgl. dazu Leitsätze, Bd. I, S. 10—11, § 12a.)

1. Metyhlplumban $CH_6Pb = CH_3 \cdot PbH_3$.

Tetramethylplumban, Bleitetramethyl $C_4H_{12}Pb = (CH_3)_4Pb$. *B.* Aus Bleinatrium (mit 20% Na) und Methyljodid (CAHOURS, *A.* **122**, 67). Aus $PbCl_2$ und Zinkdimethyl (C.). — Flüssig. Kp: 110° (BUTLEROW, *J.* **1863**, 476). D^0: 2,034 (B.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (C.). — Gibt bei Behandlung mit Salzsäure Trimethylbleichlorid und Methan (C.). Liefert mit Jod Trimethylbleijodid (C.).

2. Äthylplumban $C_2H_8Pb = C_2H_5 \cdot PbH_3$.

Tetraäthylplumban, Bleitetraäthyl $C_8H_{20}Pb = (C_2H_5)_4Pb$. *B.* Aus Bleinatrium und feuchtem Äthyljodid (GHIRA, *G.* **24** I, 44; vgl. CAHOURS, *A.* **122**, 65). Aus Zinkdiäthyl mit $PbCl_2$ (BUCKTON, *A.* **109**, 222; **112**, 226; FRANKLAND, LAWRANCE, *Soc.* **35**, 245). Aus Äthylmagnesiumbromid und $PbCl_2$ in Äther (PFEIFFER, TRUSKIER, *B.* **37**, 1127). — Flüssig. Brennbar mit orangefarbener, blaßgrün gesäumter Flamme (B., *A.* **112**, 226). Mit Wasserdampf flüchtig (F., LA.). Siedet nicht unzersetzt bei ca. 200° (B., *A.* **112**, 226). $Kp_{290,5}$: 152° (B., *A.* **112**, 226); Kp_{19}: 91—92° (G.); D: 1,62 (B., *A.* **112**, 226); $D_4^{22,4}$: 1,64926 (G.). In Wasser unlöslich, mischbar mit Äther (B., *A.* **109**, 224). n_α: 1,50934; n_D: 1,51417; n_γ: 1,53430 (G.). — Gibt mit konz. Salzsäure Triäthylbleichlorid (C.). Liefert mit Jod Triäthylbleijodid (LÖWIG, *A.* **88**, 318; KLIPPEL, *J.* **1860**, 381; *J. pr.* [1] **81**, 286). Gibt mit SO_2 Diäthylsulfon und äthansulfinsaures Blei (F., LA.).

2. Verbindungen, die vom Typus $R \cdot PbH_2 \cdot OH$ ableitbar sind.

(Vgl. dazu Leitsätze, Bd. I, S. 10—11, § 12a.)

1. Verbindung $CH_6OPb = CH_3 \cdot PbH_2 \cdot OH$.

Trimethylbleihydroxyd, Bleitrimethylhydroxyd $C_3H_{10}OPb = (CH_3)_3Pb \cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht aus Bleitetramethyl mit Salzsäure (CAHOURS, *A.* **122**, 68), das Bromid mit Bromwasserstoffsäure (C.). Das Jodid bildet sich bei Einw. von Jod auf Bleitetramethyl (C.).

Salze. $C_3H_9Pb \cdot Cl$. Prismen (aus Wasser). Sublimierbar. In siedendem Wasser und in siedendem Alkohol ziemlich leicht löslich. — $C_3H_9Pb \cdot Br$. — $C_3H_9Pb \cdot I$. Nadeln. Sublimierbar. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

2. Verbindung $C_2H_8OPb = C_2H_5 \cdot PbH_2 \cdot OH$.

Triäthylbleihydroxyd, Bleitriäthylhydroxyd $C_6H_{16}OPb = (C_2H_5)_3Pb \cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht aus Bleitetraäthyl mit Chlorwasserstoff (BUCKTON, *A.* **112**, 227; PFEIFFER, TRUSKIER, *B.* **37**, 1127) oder konz. Salzsäure (CAHOURS, *A.* **122**, 66). Das Jodid bildet sich aus Bleitetraäthyl bei Behandlung mit Jod (LÖWIG, *A.* **88**, 318; KLIPPEL, *J.* **1860**, 381; *J. pr.* [1] **81**, 286). Die freie Base entsteht aus dem Chlorid und alkoh. Kali oder aus dem Jodid und Ag_2O (K., *J.* **1860**, 381; vgl. L., *A.* **88**, 319). — Öl, das allmählich erstarrt. Die Dämpfe reizen zum Niesen (K.). Schwer löslich in Wasser (K.). — Stark alkalisch (K.). Treibt NH_3 aus und fällt Metalloxyde (K.). Zieht CO_2 an (K.). Bildet mit HCl Nebel (K.). Verseift Fette (K.).

Salze. $C_6H_{15}Pb \cdot Cl$. Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Äther (L.). — $C_6H_{15}Pb \cdot Br$. Nadeln (aus Äther) (L.). — $C_6H_{15}Pb \cdot I$. Ölig, nicht rein erhalten. Sehr zersetzlich (L.). — $(C_6H_{15}Pb)_2SO_4$. Oktaedrische Krystalle. Fast unlöslich in Wasser, absol. Alkohol und Äther (L.). — $C_6H_{15}Pb \cdot NO_3$. Krystallinisch. Leicht löslich in Alkohol und Äther (L.). — $C_6H_{15}Pb\ PO_4H_2$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (K.). — Formiat $C_6H_{15}Pb \cdot CHO_2$. Zerfließliche Nadeln. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (K.). — Cyanid $C_6H_{15}Pb \cdot CN$. Prismen (aus Äther). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Feuererscheinung und Abscheidung von Blei (K.). — Acetat $C_6H_{15}Pb \cdot C_2H_3O_2$. Nadeln (K.). — Butyrat $C_6H_{15}Pb \cdot C_4H_7O_2$. Nadeln (K.). — Oxalat $(C_6H_{15}Pb)_2C_2O_4$. Krystalle (K.). — Carbonat $(C_6H_{15}Pb)_2CO_3$. Krystalle. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther (L.). — Rhodanid $C_6H_{15}Pb \cdot SCN$. Krystalle (aus Äther). Löslich in Wasser, Alkohol und Äther (K.). — Ditartrat $C_6H_{15}Pb \cdot C_4H_5O_6$ (bei 100°). Blättrig-schuppige Krystalle (K.).

$C_6H_{15}Pb \cdot Cl + HgCl_2$. Schuppen (K.). — $2\,C_6H_{15}Pb \cdot Cl + PtCl_4$. Kupferrote Krystalle. In Wasser schwer löslich, in Äther und Alkohol leichter löslich (K.).

3. Verbindung $C_5H_{14}OPb = C_5H_{11} \cdot PbH_2 \cdot OH$.

Triisoamylbleihydroxyd, Bleitriisoamylhydroxyd $C_{15}H_{34}OPb = (C_5H_{11})_3Pb \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht durch Erhitzen von Bleinatrium mit Isoamyljodid und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Jod; die freie Base erhält man aus dem Jodid mit Silberoxyd (KLIPPEL, *J.* **1860**, 383). — Amorph. In Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und Äther.

Salze. $C_{15}H_{33}Pb \cdot Cl$. Krystallinisch. — $C_{15}H_{33}Pb \cdot I$. Nadeln. F: 100°. Unlöslich in Wasser. — $C_{15}H_{33}Pb \cdot I + HgI_2$. Gelbe Blättchen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther.

XXVII. C-Bor-Verbindungen.

1. Verbindungen, die vom Typus R·BH$_2$ ableitbar sind.

(Vgl. dazu Leitsätze, Bd. I, S. 10—11, § 12a.)

1. Verbindung $CH_5B = CH_3 \cdot BH_2$.

Bortrimethyl $C_3H_9B = (CH_3)_3B$. *B.* Aus Borsäuretriäthylester und Zinkdimethyl (FRANKLAND, *A.* **124**, 144). Aus Borsäuretrimethylester und Methylmagnesiumjodid in Äther (KHOTINSKY, MELAMED, *B.* **42**, 3095). — Gas von unerträglich scharfem Geruch (F.). Selbstentzündlich (F.). Verdichtet sich bei 10° unter 3 Atm. zu einer farblosen Flüssigkeit (F.). Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther (F.). — $C_3H_9B + NH_3$. *B.* Aus Bortrimethyl und NH_3 (F.). Krystalle (aus Äther). F: 56°; Kp: 110° (F.). — $C_3H_9B + KOH$. *B.* Aus Bortrimethyl und Kalilauge oder aus der Ammoniakverbindung mit alkoh. Kalilauge (F.). Gummiartige Masse.

2. Verbindung $C_2H_7B = C_2H_5 \cdot PH_2$.

Bortriäthyl $C_6H_{15}B = (C_2H_5)_3B$. *B.* Aus Borsäuretriäthylester und Zinkdiäthyl (FRANKLAND, *A.* **124**, 132). Aus BCl_3 und Zinkdiäthyl (F., *J.* **1876**, 469). — Scharf riechende Flüssigkeit. Entzündet sich an der Luft. Kp: 95°; D^{23}: 0,6961. Sehr wenig löslich in Wasser. — Gibt bei der Oxydation $C_2H_5 \cdot B(O \cdot C_2H_5)_2$ (S. 642). Konzentrierte Salzsäure liefert beim Erwärmen Äthan. — $C_6H_{15}B + NH_3$. Flüssig. Wird von Säuren sofort in die Bestandteile zerlegt.

2. Verbindungen, die vom Typus R·BH·OH ableitbar sind.

(Vgl. dazu Leitsätze, Bd. I, S. 10—11, § 12a.)

Diäthylborhydroxyd („Diäthylborsäure") $C_4H_{11}OB = (C_2H_5)_2B \cdot OH$. *B.* Aus der Verbindung $(C_2H_5)_2B \cdot O \cdot C_2H_5$ (s. u.) und Wasser (FRANKLAND. *J.* **1876**, 469). — Flüssig. Kann nicht unzersetzt destilliert werden. — Absorbiert an der Luft Sauerstoff unter Bildung von $C_2H_5 \cdot B(OH) \cdot O \cdot C_2H_5$ (S. 642).

O-Äthylderivat („Diäthylborsäureäthylat") $C_6H_{15}OB = (C_2H_5)_2B \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus „Diborsäureäthylpentaäthylat" $C_2H_5 \cdot B(OC_2H_5)_2 + B(OC_2H_5)_3$ (S. 642) und Zinkdiäthyl (FRANKLAND, *J.* **1876**, 468). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 102—103°. — Geht durch trocknen Sauerstoff in $C_2H_5 \cdot B(O \cdot C_2H_5)_2$ (S. 642) über. Zerfällt mit Wasser in $(C_2H_5)_2B \cdot OH$ und Alkohol.

3. Verbindungen $R \cdot B(OH)_2$.

1. „**Methylborsäure**" $CH_5O_2B = CH_3 \cdot B(OH)_2$. *B.* Aus Borsäuretrimethylester und Methylmagnesiumjodid in Äther bei Zers. des Reaktionsproduktes durch angesäuertes Wasser, wobei Verseifung des intermediär gebildeten Methylborsäureesters stattfindet (KHOTINSKY, MELAMED, *B.* **42**, 3095). — Weiße Krystalle; sehr flüchtig, sehr unbeständig. Wurde nicht rein erhalten.

2. „**Äthylborsäure**" $C_2H_7O_2B = C_2H_5 \cdot B(OH)_2$. *B.* Aus Äthylborsäurediäthylester (s. u.) durch Zers. mit Wasser (FRANKLAND, *A.* **124**, 140; *J.* **1876**, 468). Aus „Diborsäureäthylpentaäthylat" (s. u.) mit Wasser (F.). Aus Borsäuretrimethylester und Äthylmagnesiumhalogenid in Äther bei Zers. des Reaktionsproduktes mit angesäuertem Wasser, wobei Verseifung des primär gebildeten Äthylborsäureesters stattfindet (KHOTINSKY, MELAMED, *B.* **42**, 3095). — Weiße Krystalle (aus Äther) (F.). Schmeckt süß (K., M.). Sublimierbar (F.) schon bei 40° (K., M.). Sehr flüchtig (K., M.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther (F.). Reagiert sauer, verbindet sich aber nicht mit Basen (F.).

„Äthylborsäuremonoäthylester" $C_4H_{11}O_2B = C_2H_5 \cdot B(OH) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus $(C_2H_5)_2B \cdot OH$ (S. 641) durch Luftsauerstoff unterhalb 8° (F., *J.* **1876**, 469). — Krystalle. — Zerfällt mit Wasser in Alkohol und „Äthylborsäure".

„Äthylborsäurediäthylester" $C_6H_{15}O_2B = C_2H_5 \cdot B(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Oxydation von Bortriäthyl an der Luft und dann in Sauerstoff (F., *A.* **124**, 139). Aus $(C_2H_5)_2B \cdot O \cdot C_2H_5$ (S. 641) und trocknem Sauerstoff (F., *J.* **1876**, 468). — Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 125° (F., *A.* **124**, 140). — Gibt mit Wasser Alkohol und „Äthylborsäure".

Verbindung mit Borsäuretriäthylester, „Diborsäureäthylpentaäthylat" $C_{12}H_{30}O_5B_2 = C_2H_5 \cdot B(O \cdot C_2H_5)_2 + B(O \cdot C_2H_5)_3$. *B.* Aus Zinkdiäthyl und 2 Mol.-Gew. Borsäuretriäthylester (F., *J.* **1876**, 468). — Flüssig. Kp: 112°. — Wird von Wasser in „Äthylborsäure", Borsäure und Alkohol zerlegt. Gibt mit Zinkdiäthyl $(C_2H_5)_2B \cdot O \cdot C_2H_5$.

3. „**Propylborsäure**" $C_3H_9O_2B = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot B(OH)_2$. *B.* Aus Borsäuretrialkylester und Propylmagnesiumhalogenid (KHOTINSKY, MELAMED, *B.* **42**, 3096). — F: 74° bis 75°. Löslich in Alkohol und Äther.

4. „**Isobutylborsäure**" $C_4H_{11}O_2B = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot B(OH)_2$. *B.* Aus Borsäuretrialkylester und Isobutylmagnesiumhalogenid (KHOTINSKY, MELAMED, *B.* **42**, 3096). — Weiße Krystalle. F: 104°. Löslich in Alkohol, Äther, sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Weniger flüchtig als die niederen Homologen.

5. „**Isoamylborsäure**" $C_5H_{13}O_2B = C_5H_{11} \cdot B(OH)_2$. *B.* Aus Borsäuretrialkylester und Isoamylmagnesiumhalogenid (KHOTINSKY, MELAMED, *B.* **42**, 3096). — Krystalle. F: 101°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

XXVIII. C-Aluminium-Verbindungen.

Aluminiumtrimethyl $C_3H_9Al = (CH_3)_3Al$. Über das Molekulargewicht s. F. QUINCKE, *Ph. Ch.* **3**, 164. — *B.* Aus Quecksilberdimethyl und Aluminium bei 100° (BUCKTON, ODLING, *A. Spl.* **4**, 112). — Flüssig. Entzündet sich an der Luft (BU., O.). Erstarrt bei 0° krystallinisch (BU., O.). Kp: 130° (BU., O.); 127—129° (QU., *Ph. Ch.* **3**, 165). n_D^{12}: 1,432 (BLEEKRODE, *R.* **4**, 80).

Aluminiumtriäthyl $C_6H_{15}Al = (C_2H_5)_3Al$. *B.* Aus Aluminium und Quecksilberdiäthyl bei mehrstündigem Erwärmen im Wasserbade im Druckrohr (BUCKTON, ODLING, *A. Spl.* **4**, 110). Aus der Doppelverbindung mit AlI_3, die beim Erhitzen von Aluminium mit Äthyljodid auf 130° entsteht, durch Einw. von Zinkdiäthyl (CAHOURS, *A.* **114**, 242; vgl. HALLWACHS, SCHAFARIK, *A.* **109**, 207). — Flüssig. Entzündet sich an der Luft (BU., O.). Erstarrt nicht bei —18° (BU., O.). Kp: 194° (BU., O.). Kryoskopisches Verhalten in Äthylenbromid: LOUISE, ROUX, *C. r.* **107**, 601; *Bl.* [2] **50**, 511. $n_D^{6,5}$: 1,480 (BLEEKRODE, *R.* **4**, 80). — Wird von Wasser explosionsartig zersetzt (BU., O.). — $C_6H_{15}Al + AlBr_3$ (?) (FÜRSTENHOFF, *C.* **1904 I**, 785). — $C_6H_{15}Al + AlI_3$. Flüssig. Raucht stark an der Luft. Kp: 340—350°. Wird von Wasser heftig zersetzt (C.).

Aluminium-tris-[β-brom-äthyl] $C_6H_{12}Br_3Al = (CH_2Br\cdot CH_2)_3Al$. Über eine Verbindung mit $AlBr_3$ — $C_6H_{12}Br_3Al + AlBr_3$ (?) — s. FÜRSTENHOFF, *C.* **1904 I**, 785.

Aluminiumtripropyl $C_9H_{21}Al = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_3Al$. *B.* Durch Einw. von Aluminium auf Quecksilberdipropyl (CAHOURS, *J.* **1873**, 518). — Flüssig. An der Luft entzündlich (C.; LOUISE, ROUX, *Bl.* [2] **50**, 512). Kp: 248—252° (C.). Kryoskopisches Verhalten: L., R., *C. r.* **107**, 602; *Bl.* [2] **50**, 513.

Aluminiumtriisobutyl $C_{12}H_{27}Al = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_3Al$. *B.* Durch Einw. von Aluminium auf Quecksilberdiisobutyl (CAHOURS, *J.* **1873**, 522). — Flüssig. An der Luft rauchend.

Aluminiumtriisoamyl $C_{15}H_{33}Al = (C_5H_{11})_3Al$. *B.* Aus Aluminium und Quecksilberdiisoamyl (LOUISE, ROUX, *Bl.* [2] **50**, 515). — Flüssig. Kp_{80-100}: ca. 250°. Kryoskopisches Verhalten: L., R., *C. r.* **107**, 602; *Bl.* [2] **50**, 515.

XXIX. C-Thallium-Verbindungen.

Dimethylthalliumhydroxyd $C_2H_7OTl = (CH_3)_2Tl \cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht aus Thallichlorid und Methylmagnesiumbromid in Äther (R. MEYER, BERTHEIM, *B.* **37**, 2055).

Salze. $C_2H_6Tl \cdot Cl$. *B.* Aus der essigsauren Lösung des Hydrosulfids und verd. Salzsäure (M., B.). Blättchen. Zersetzt sich oberhalb 280°. — $C_2H_6Tl \cdot Br$. Blättchen. Verpufft oberhalb 275°. — $C_2H_6Tl \cdot I$. *B.* Aus dem Bromid mit KI (M., B.). Blättchen. Zersetzt sich oberhalb 264—266°. — $C_2H_6Tl \cdot SH$. *B.* Aus der ammoniakalischen Lösung des Bromids und gelbem Schwefelammonium (M., B.). Weißer Niederschlag. Bildet leicht kolloidale Lösungen. Zersetzt sich beim Erhitzen, sowie mit rauchender Salpetersäure unter Feuererscheinung. Löslich in verd. Salpetersäure unter Schwefel-Abscheidung. Entwickelt mit verd. Schwefelsäure und Essigsäure H_2S.

Diäthylthalliumhydroxyd $C_4H_{11}OTl = (C_2H_5)_2Tl \cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht bei Einw. von Zinkdiäthyl auf Thallichlorid in Äther (HARTWIG, *B.* **7**, 298; *A.* **176**, 264; vgl. HANSEN, *B.* **3**, 9). Das Chlorid entsteht aus Äthylmagnesiumchlorid und Thallichlorid, das Bromid aus Äthylmagnesiumbromid und Thallichlorid in äther. Lösung (R. MEYER, BERTHEIM, *B.* **37**, 2057). Die Base erhält man aus dem Jodid beim Kochen mit Silberoxyd und Wasser unter Luftabschluß (M., B.). — Weiße Krystallmasse. F: 127—128° (M., B.). Zersetzt sich bei höherer Temp. (M., B.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol (M., B.). — Zieht aus der Luft CO_2 an; die stark alkal. wäßr. Lösung fällt Metalle als Hydroxyde (M., B.).

Salze. $C_4H_{10}Tl \cdot Cl$. Blättchen (aus Wasser oder Alkohol). Verpufft bei 190° unter Bildung von Thallochlorid (HAR., *A.* **176**, 268); zersetzt sich bei 205—206° (M., B.). 100 Tle. Wasser lösen bei gewöhnlicher Temp. 2,76 Tle., bei 92° 3,37 Tle.; 100 Tle. Alkohol lösen bei 78° 0,33 Tle. (HAR., *A.* **176**, 268). Ist in wäßr. Lösung hydrolysiert; Leitvermögen verd. Lösungen: SHUKOW, *B.* **38**, 2692. Verbindet sich nicht mit $PtCl_4$ (HAR., *A.* **176**, 268). — $C_4H_{10}Tl \cdot Br$. Zersetzt sich oberhalb 270° (M., B.). — $C_4H_{10}Tl \cdot I$. *B.* Aus dem Chlorid und Kaliumjodid (M., B.). Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 185—187° (M., B.); verpufft bei 195° (HAR., *A.* **176**, 269); sehr wenig löslich in Wasser, Äther, Ammoniak; löslich in Pyridin (M., B.). 100 Tle. Wasser lösen bei Zimmertemp. 0,1 Tl., bei 96° 0,34 Tle.; 100 Tle. Alkohol lösen bei Zimmertemp. 0,07 Tle., bei Siedehitze 0,08 Tle. (HAR., *A.* **176**, 270). — $C_4H_{10}Tl \cdot SH$. *B.* Aus dem Chlorid oder Bromid durch $(NH_4)_2S$ (M., B.). Weißer Niederschlag. — $(C_4H_{10}Tl)_2SO_4$ (HAN., *B.* **3**, 11). Nadeln. Verpufft bei 205° (HAR., *A.* **176**, 272). 100 Tle. Wasser lösen bei Zimmertemp. 65,42 Tle., bei 90° 87,31 Tle. (HAR., *A.* **176**, 272). — $C_4H_{10}Tl \cdot NO_3$ (HAN., *B.* **3**, 11). 100 Tle. Wasser lösen bei Zimmertemp. 3,19 Tle., bei 70° 5,67 Tle. (HAR., *A.* **176**, 275). — $[C_4H_{10}Tl]_3PO_4$. Nadeln. Verpufft bei 189° (HAR., *A.* **176**, 274). 100 Tle. Wasser lösen bei Zimmertemp. 23,66 Tle., bei 75° nur 20,70 Tle. (HAR., *A.* **176**, 274). — $(C_4H_{10}Tl)_2CO_3$. *B.* Beim Kochen des Bromids oder Jodids mit Wasser und Ag_2O unter Luftzutritt (M., B.). Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 204°. In heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem (infolge Bildung eines basischen Carbonates); die wäßr. Lösung reagiert alkalisch. — $C_4H_{10}Tl \cdot CO_3H$. *B.* Beim Sättigen der wäßr. Lösung des Carbonates $(C_4H_{10}Tl)_2CO_3$ mit CO_2 in der Kälte (M., B.). Krystallpulver. Die wäßr. Lösung reagiert schwach alkalisch und scheidet beim Eindampfen das neutrale Carbonat aus. — Acetat $C_4H_{10}Tl \cdot C_2H_3O_2$. Nadeln. F: 212°. Destilliert bei 245°, anscheinend größtenteils unzersetzt (HAR., *A.* **176**, 276).

Dipropylthalliumhydroxyd $C_6H_{15}OTl = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2Tl \cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht aus Thallichlorid und Propylmagnesiumchlorid (R. MEYER, BERTHEIM, *B.* **37**, 2060). — Salze. $C_6H_{14}Tl \cdot Cl$. Blättchen (aus Ammoniak). Zersetzt sich bei 198—202°. — Jodid. Zersetzt sich bei 183—185°. — Nitrat. Krystalle. Schwer löslich.

XXX. C-Beryllium-Verbindungen.

Berylliumdiäthyl $C_4H_{10}Be = (C_2H_5)_2Be$. *B.* Aus Quecksilberdiäthyl und Beryllium bei 130—135° (CAHOURS, *J.* **1873**, 520). — An der Luft rauchende Flüssigkeit. Entzündet sich bei gelindem Erwärmen. Kp: 185—188°. — Wird von Wasser und Alkohol zersetzt.

Berylliumdipropyl $C_6H_{14}Be = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2Be$. *B.* Aus Quecksilberdipropyl und Beryllium bei 130—135° (CAHOURS, *J.* **1873**, 520). — An der Luft rauchende, aber sich nicht entzündende Flüssigkeit. Kp: 244—246°.

XXXI. C-Magnesium-Verbindungen.

1. Verbindungen, die vom Typus R·MgH ableitbar sind.

(Vgl. dazu „Leitsätze", Bd. I, S. 10—11, § 12a.)

Die Magnesiumdialkyle R_2Mg sind in reiner Form nicht bekannt. Sie entstehen, mit metallischem Quecksilber gemengt, beim Erhitzen von Quecksilberdialkylen mit metallischem Magnesium (LÖHR, *A.* **261**, 72; FLECK, *A.* **276**, 129). Die so erhaltenen Produkte sind fest und unschmelzbar, unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Sie sind sehr leicht veränderlich, entzünden sich an der Luft und selbst in einer CO_2-Atmosphäre, ferner in Berührung mit Wasser oder Alkohol.

2. Verbindungen R·Mg·OH, Hydroxymagnesium-Verbindungen.

A. Mono-hydroxymagnesium-Kohlenwasserstoffe.

1. Verbindungen $C_nH_{2n+1} \cdot Mg \cdot OH$, Hydroxymagnesium-alkane, Alkylmagnesiumhydroxyde.

Eine außerordentliche Bedeutung haben die Alkyl-magnesiumhaloide R·Mg·Hlg als Vermittler einer großen Zahl von präparativ wichtigen Synthesen, die man unter der Bezeichnung „GRIGNARDsche Reaktionen" zusammenzufassen pflegt, erlangt. Man stellt

diese „gemischten Organomagnesiumverbindungen" für synthetische Zwecke gewöhnlich nur in Lösung dar (vgl. unten die Bereitung von Methylmagnesiumjodid) und verarbeitet sie gleich weiter in gelöster Form. Im allgemeinen läßt man bei der Ausführung der GRIGNARDschen Reaktionen die äther. Lösung des Alkylmagnesiumhaloids auf die (meist in Äther oder auch anderen wasserfreien organischen Lösungsmitteln gelösten) Verbindungen einwirken und zersetzt das Reaktionsprodukt mit reinem oder säurehaltigem oder ammoniumchlorid-haltigem Wasser. — Die Alkylmagnesiumsalze treten mit Äther, sowie mit tertiären Aminen zu Doppelverbindungen zusammen. Von solchen Komplexen unterscheidet man die Körper des einfachen Formeltypus R·MgHlg als „individuelle Alkylmagnesiumsalze".

Literatur: J. SCHMIDT, Die organischen Magnesiumverbindungen und ihre Anwendung zu Synthesen (AHRENSsche Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Bd. X [Stuttgart 1906], S. 67; Bd. XIII [Stuttgart 1908], S. 357); W. TSCHELINZEW, Individuelle magnesium-organische Verbindungen und ihre Umwandlung in Oxonium- und Ammonium-Komplexe [Moskau 1908].

Die Darstellung von äther. Lösungen der Alkylmagnesiumhaloide R·MgHlg erfolgt derart, daß man Alkylhalogenide R·Hlg auf Magnesiumfeile in Gegenwart von wasserfreiem Äther wirken läßt (GRIGNARD, *A. ch.* [7] **24**, 436). Über sekundäre Vorgänge bei dieser Reaktion s. GR. *A. ch.* [7] **24**, 452. Über den verzögernden oder hemmenden Einfluß, welchen Chloroform, Tetrachlormethan, Monochlordimethyläther, Aceton usw. ausüben, s. REYCHLER, *Bl.* [3] **35**, 803, 1081; [4] **1**, 1198; *C.* **1907** I, 455; **1908** I, 716.

Die Reaktion: Mg + R·Hlg = R·MgHlg erfolgt auch, wenn man das Alkylhaloid und das Magnesium in einem tertiären Amin, wie Dimethylanilin, bei Gegenwart einer Spur Jod zusammenbringt (TSCHELINZEW, *B.* **37**, 2084). — In indifferenten Lösungsmitteln (Benzol, Xylol) tritt sie ein, wenn man eine Spur von Äther oder einem tertiären Amin als Katalysator zusetzt; hierbei können die „individuellen" Alkylmagnesiumhaloide (s. o.) in Form weißer Flocken ausfallen (TSCH., *B.* **37**, 4535; *Ch. Z.* **30**, 373). — Die Bildung von Alkylmagnesiumhaloiden aus Magnesium und Alkylhaloid kann auch ohne Katalysator in indifferenten Lösungsmitteln oder ohne Lösungsmittel bei erhöhter Temperatur erfolgen (TSCH., *B.* **37**, 4537; TINGLE, GOSSLYNE, *Am.* **37**, 487; SPENCER, CREWDSON, *Soc.* **93**, 1821; vgl.: HALLWACHS, SCHAFARIK, *A.* **109**, 206; MASSON, WILSMORE, *P. Ch. S.* No. 92).

Über Existenz, Konstitution und Thermochemie der Doppelverbindungen von Alkylmagnesiumhaloiden mit Äthern, wie $C_2H_5 \cdot MgBr + (C_2H_5)_2O$ und $C_3H_7 \cdot MgI + 2(C_2H_5)_2O$, s.: BLAISE, *C. r.* **132**, 839; *Bl.* [4] **1**, 610; BAEYER, VILLIGER, *B.* **35**, 1202; BECKMANN, *B.* **38**, 905; AHRENS, STAPLER, *B.* **38**, 3260; TSCHELINZEW, *B.* **38**, 3664; **39**, 773, 1674; *C. r.* **144**, 88, 704; GRIGNARD, *Bl.* [4] **1**, 256. Über Existenz, Konstitution und Thermochemie von Doppelverbindungen mit tertiären Aminen s.: F. SACHS, L. SACHS, *B.* **37**, 3088; TSCH., *B.* **37**, 2084, 4538; **40**, 1487; **41**, 646; ODDO, *R. A. L.* [5] **13** II, 101; **16** I, 538; *G.* **34** II, 420; **37** I, 568; BLAISE, *Bl.* [3] **35**, 93; [4] **1**, 611; SENIER, AUSTIN, CLARKE, *Soc.* **87**, 1469; GR., *Bl.* [4] **1**, 256. Über Komplexverbindungen mit Halogenmagnesiumderivaten der primären und sekundären Amine s.: HOUBEN, *B.* **38**, 3017; H., SCHOTTMÜLLER, *B.* **42**, 3731.

1. Methylmagnesiumhydroxyd $CH_4OMg = CH_3 \cdot Mg \cdot OH$ bezw. seine Salze $CH_3 \cdot Mg \cdot Ac$.

Darstellung einer äther. Lösung von Methylmagnesiumjodid: In 8,2 g Magnesiumschnitzel, die durch Zerschneiden von blankem Magnesiumband in 1—2 cm lange Stücke hergestellt wurden, läßt man 25 ccm einer Lösung von 49 g CH_3I in 25 ccm trocknem Äther hinzutropfen; es tritt in kurzer Zeit eine lebhafte Reaktion ein. Man kühlt nun mit fließendem Wasser, gibt in zwei Portionen 100 ccm trocknen Äther und dann tropfenweise den Rest der CH_3I-Lösung — nötigenfalls unter gleichzeitiger Kühlung — hinzu; zur Vervollständigung der Reaktion erhitzt man $^1/_2$ Stunde zum schwachen Sieden (vgl. GRIGNARD, *A. ch.* [7] **24**, 437). — Ähnlich gewinnt man eine äther. Lösung von Methylmagnesiumbromid (R. J. MEYER, BERTHEIM, *B.* **37**, 2055). — Darstellung einer äther. Lösung von Methylmagnesiumchlorid: Aus Magnesium und CH_3Cl in Äther unter Zusatz von etwas Benzylmagnesiumchloridlösung (HOUBEN, *B.* **39**, 1746, 1748). — Bereitung einer Lösung von Methylmagnesiumjodid in Phenetol: SUDBOROUGH, HIBBERT, *Soc.* **95**, 478. — Darst. von individuellem Methylmagnesiumjodid s. S. 655.

Chemisches Verhalten. ☛ *Falls die Umsetzung in äther. Lösung bewirkt worden ist, wird dies im folgenden meist nicht besonders erwähnt; auch ist davon abgesehen worden, jedesmal*

wo das zunächst entstandene Reaktionsprodukt der nachträglichen Zersetzung mit Wasser usw. unterzogen wurde (vgl. S. 646), dies anzuführen.

Beispiele für die Einwirkung von anorganischen Reagenzien. Methylmagnesiumjodid liefert bei der Zersetzung seiner äther. Lösung mit Wasser (unter beträchtlicher Wärmeentwicklung) Methan (TISSIER, GRIGNARD, *C. r.* **132**, 835; GR., *A. ch.* [7] **24**, 439); auch beim Eintragen von trocknem Salmiak in die äther. Lösung wird Methan entwickelt (HOUBEN, *B.* **38**, 3019). — Durch Einleiten von Stickoxyd in die äther. Lösung von Methylmagnesiumjodid und darauf folgende Zers. mit verd. Schwefelsäure erhält man Methylnitrosohydroxylamin (S. 566) (SAND, SINGER, *B.* **35**, 3186; *A.* **329**, 193; SAND, GENSSLER, *B.* **36**, 2084). — Methylmagnesiumjodid gibt bei der Einw. von P_2I_4 in der Hauptsache Tetramethylphosphoniumjodid (AUGER, BILLY, *C. r.* **139**, 597). Bei der Einw. von PCl_3 auf Methylmagnesiumjodid unterhalb -20^0 entstehen P_2I_4 und viel Tetramethylphosphoniumchlorid (AU., BI.). Einw. von überschüssigem PCl_3 auf Methylmagnesiumbromid bei -30^0: AU., BI. Die Reaktion zwischen Methylmagnesiumhaloid und Phosphoroxychlorid führt zu Trimethylphosphinoxyd (PICKARD, KENYON, *Soc.* **89**, 264). Läßt man 3 oder mehr Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid auf 1 Mol.-Gew. Arsentribromid einwirken, so entsteht Trimethylarsin; analog entsteht mit Antimontrichlorid Trimethylstibin (HIBBERT, *B.* **39**, 160). Die Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Zinntetrajodid führt zu Methylzinntrijodid und Trimethylzinnjodid (PFEIFFER, HELLER, *B.* **37**, 4619). Die Einw. von Methylmagnesiumbromid auf Thalliumchlorid liefert Dimethylthalliumbromid (R. J. MEYER, BERTHEIM, *B.* **37**, 2056). — Einw. von Kohlendioxyd s. S. 652.

Beispiele für die Einwirkung von Halogen- und Azido-Substitutionsprodukten der Kohlenwasserstoffe. Methylmagnesiumbromid liefert mit 3-Brom-2.2.3-trimethyl-butan Hexamethyläthan (HENRY, *C.* **1906** II, 748; *R.* **26**, 111). Bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Benzylchlorid entsteht Äthylbenzol (HOUBEN, *B.* **36**, 3085). Mit ω-Brom-styrol erhält man Propenylbenzol (TIFFENEAU, *C. r.* **139**, 482). Mit Triphenylmethylchlorid wird *a.a.a.*Triphenyl-äthan gebildet (GOMBERG, CONE, *B.* **39**, 1466, 2963). — Die Reaktion zwischen Methylmagnesiumjodid und Methylazid (Bd. I, S. 80) führt zu Dimethyltriazen $CH_3 \cdot N:N \cdot NH \cdot CH_3$ (S. 578) (DIMROTH, *B.* **39**, 3906); analog dem Methylazid reagieren Phenylazid (Syst. No. 465) (D., *B.* **36**, 911; **38**, 671), p-Brom-phenylazid (D., EBLE, GRUHL, *B.* **40**, 2397). p-Tolylazid (Syst. No. 466) (D., E., GR.) und Benzylazid (Syst. No. 466) (D., *B.* **38**, 684).

Beispiele für die Einwirkung von Alkoholen, Phenolen und Alkylestern anorganischer Säuren. Methylmagnesiumhaloid liefert mit Alkoholen $R \cdot OH$ Methan und Verbindungen $R \cdot O \cdot MgHlg$, welche mit Wasser die entsprechenden Alkohole regenerieren (TSCHUGAJEW, *B.* **35**, 3913; vgl TISSIER, GRIGNARD, *C. r.* **132**, 836), mit Essigsäure-anhydrid (bezw. -chlorid) deren Acetate geben (HOUBEN, D. R. P. 162863; *C.* **1905** II, 1060; *B.* **39**, 1737, 1748; HENRY, *C.* **1907** II, 584; *R.* **26**, 440); da 1 CH_4 auf 1 OH entwickelt wird, kann diese Reaktion (unter Verwendung von Methylmagnesiumjodid) zur gasvolumetrischen Bestimmung von Hydroxylgruppen (bezw. Sulfhydrylgruppen) dienen, und zwar ganz allgemein bei Alkoholen, Phenolen, Carbonsäuren, Oximen (HIBBERT, SUDBOROUGH, *Soc.* **85**, 933; ZEREWITINOW, *B.* **40**, 2023; **41**, 2233). — Einw. von Dimethylsulfat auf Methylmagnesiumjodid: HOU., *B.* **36**, 3085. Einw. von Methylnitrat auf $CH_3 \cdot MgI$: MOUREU, *C. r.* **132**, 839. Mit Borsäuretrimethylester gibt Methylmagnesiumjodid „Methylborsäuredimethylester“ $CH_3 \cdot B(O \cdot CH_3)_2$, welcher schon bei der Zers. des Reaktionsproduktes durch angesäuertes Wasser zu „Methylborsäure“ $CH_3 \cdot B(OH)_2$ verseift wird, und geringe Mengen Bortrimethyl (KHOTINSKY, MELAMED, *B.* **42**, 3095). — Aus Methylmagnesiumbromid und $(CH_3)_2CCl \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ erhält man Dimethyl-isopropyl-carbinol $(CH_3)_2CH \cdot C(OH)(CH_3)_2$ und Spuren von Pinakolinalkohol $(CH_3)_3C \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, wobei als Zwischenprodukte die Verbindungen $(CH_3)_2CCl \cdot CH(O \cdot MgBr) \cdot CH_3$ und $(CH_3)_2C\!\!-\!\!\!-\!\!CH \cdot CH_3$ (mit O-Brücke zwischen C und CH) angenommen werden; mit $(CH_3)_2CCl \cdot C(OH)(CH_3)_2$ entsteht Pentamethyläthylalkohol $(CH_3)_3C \cdot C(OH)(CH_3)_2$ (HENRY, *C. r.* **144**, 311; *C.* **1907** II, 446; *R.* **26**, 430, 436).

Beispiele für die Einwirkung von Aldehyden. Die Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Acetaldehyd führt zu Isopropylalkohol (GRIGNARD, *C.* **1901** II, 622; *A. ch.* [7] **24**, 464); analog erhält man aus Methylmagnesiumbromid und Dichloracetaldehyd Dichlorisopropylalkohol (WOHL, ROTH, *B.* **40**, 217), aus Methylmagnesiumjodid und Chloral Trichlorisopropylalkohol (BAYER & Co., D. R. P. 151545; *C.* **1904** I, 1586; HENRY, *C. r.* **138**, 205; VITORIA, *C.* **1905** I, 344; *R.* **24**, 268), aus Methylmagnesiumbromid und Isobutyraldehyd Methyl-isopropyl-carbinol (H., *C. r.* **145**, 22). Methylmagnesiumbromid liefert mit *a*-Chlor-isobutyraldehyd in der Hauptsache Dimethyl-isopropyl-carbinol $(CH_3)_2C(OH) \cdot CH(CH_3)_2$, daneben wenig $(CH_3)_2C(OH) \cdot CHCl \cdot CH_3$ und $(CH_3)_2C(OH) \cdot CHBr \cdot CH_3$ und Spuren

von Pinakolinalkohol $(CH_3)_3C\cdot CH(OH)\cdot CH_3$, wobei die intermediäre Bildung von Trimethyläthylenoxyd angenommen wird (H., *C. r.* **144**, 309, 311; *C.* **1907** II, 445; *R.* **26**, 416, 425, 432). Die Reaktion zwischen Methylmagnesiumjodid und Acrolein führt zu Methylvinyl-carbinol (WOHL, LOSANITSCH, *B.* **41**, 362!); analog Acrolein reagieren mit Methylmagnesiumhaloiden Crotonaldehyd (G., *C.* **1901** II, 622; *A. ch.* [7] **24**, 465; BLAISE, COURTOT, *C. r.* **140**, 372), Tiglinaldehyd (ABELMANN, *B.* **40**, 4589), α-Methyl-β-äthyl-acrolein (G., *C.* **1901** II, 622; *A. ch.* [7] **24**, 465) und Citronellal (RUPE, PFEIFFER, SPLITTGERBER, *B.* **40**, 2815). Aus Methylmagnesiumhaloid und Citral (Bd. I, S. 753) erhält man α-Methylgeraniol (Bd. I, S. 462) (BAYER & Co., D. R. P. 153120, 154656; *C.* **1904** II, 624, 1270); bei Anwendung von nicht sehr verd. Säure zur Zers. des Reaktionsproduktes entsteht infolge Wasserabspaltung aus diesem primär gebildeten Alkohol 2.6-Dimethyl-nonatrien-(2.6.8) (Bd. I, S. 265) (vgl. G., *C.* **1901** II, 624; *A. ch.* [7] **24**, 479; BAY. & Co.). — Die Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Benzaldehyd führt zu Methyl-phenyl-carbinol (G., *C.* **1901** II, 623; *A. ch.* [7] **24**, 466; KLAGES, KEIL, *B.* **36**, 1632); wendet man überschüssiges Methylmagnesiumjodid an und erhitzt das magnesiumhaltige Reaktionsprodukt auf 100°, so entstehen geringe Mengen Styrol, während das Hauptprodukt aus Polymerisationsprodukten und jodierten Verbindungen besteht (F. SACHS, L. SACHS, *B.* **38**, 519); ODDO (*G.* **37** II, 358, 359) erhielt, besonders bei Anwendung des Pyridinadditionsproduktes von Methylmagnesiumjodid, neben Methyl-phenyl-carbinol und Styrol noch geringe Mengen Bis-[methyl-phenyl-carbin]-äther. Aus Methylmagnesiumhaloid und Zimtaldehyd wurden erhalten Methyl-styryl-carbinol (KLAGES, *B.* **35**, 2649; **39**, 2591; SAND, SINGER, *B.* **35**, 3186) und α-Phenyl-α.γ-butadien (VON DER HEIDE, *B.* **37**, 2103; KL., *B.* **37**, 2309). Methylmagnesiumjodid liefert mit Phenylpropiolaldehyd das 1^3-Oxy-1-[butin-(1^1)-yl]-benzol $C_6H_5\cdot C\colon C\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ (BRACHIN, *Bl.* [3] **35**, 1167). Mit o-Phthalaldehyd erhält man o-Bis-[α-oxy-äthyl]-benzol $C_6H_4[CH(OH)\cdot CH_3]_2$ (NELKEN, SIMONIS, *B.* **41**, 987).

Beispiele für die Einwirkung von Monoketonen. Die Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Aceton führt zu Trimethylcarbinol (GRIGNARD, *C.* **1901** II, 623; *A. ch.* [7] **24**, 470); analog reagieren Methylmagnesiumhaloide mit Pinakolin (HENRY, *C. r.* **143**, 20; *C.* **1906** II, 748) und mit 3-Äthyl-pentanon-(2) (CLARKE, *Am.* **39**, 574). Aus Methylmagnesiumbromid oder -jodid und Chloraceton erhält man Chlor-trimethylcarbinol (TIFFENEAU, *C. r.* **134**, 775; H., *C. r.* **142**, 131 Anm., 494 Anm.; *C.* **1906** II, 1551; *R.* **26**, 149); daneben entsteht bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Methylmagnesiumhaloid Methyl-isopropylcarbinol $(CH_3)_2CH\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ (HE., *C. r.* **145**, 24; FOURNEAU, TIFF., *C. r.* **145**, 438). Symm. Dichloraceton liefert Dichlortrimethylcarbinol $CH_2Cl\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH_2Cl$ (HE., *C. r.* **142**, 132 Anm.; *C.* **1906** II, 1179). Methylmagnesiumjodid liefert mit äquimolekularen Mengen Äthylidenaceton Dimethyl-propenyl-carbinol $CH_3\cdot CH\colon CH\cdot C(OH)(CH_3)_2$ (GRY, *Bl.* [4] **3**, 378); bei Anwendung von überschüssigem Methylmagnesiumbromid wird daneben viel Methyl-isobutyl-keton erhalten (KOHLER, *Am.* **38**, 526). Aus Methylmagnesiumjodid und Allylaceton entsteht 2-Methyl-hexen-(5)-ol-(2) (HARRIES, LANGHELD, *A.* **343**, 347). Methylmagnesiumjodid gibt mit Mesityloxyd 2.4-Dimethyl-penten-(2)-ol-(4) bezw. infolge Wasserabspaltung bei der Destillation 2.4-Dimethyl-pentadien-(1.3) (GRIG., *C.* **1901** II, 624; *A. ch.* [7] **24**, 478; v. FELLENBERG, *B.* **37**, 3578). Mit 2-Methyl-hepten-(2)-on-(6) liefert Methylmagnesiumjodid 2.6-Dimethyl-hepten-(2)-ol-(6) (SAND, SINGER, *B.* **35**, 3183; HA., WEIL, *B.* **37**, 845; RUPE, SCHLOCHOFF, *B.* **38**, 1500; vgl. BARBIER, *C. r.* **128**, 111). Mit 2-Methyl-hepten-(4)-on-(6) wird infolge Wasserabspaltung aus dem primär gebildeten Carbinol 2.6-Dimethyl-heptadien-(1.3) erhalten (GRIG., *C.* **1901** II, 624; *A. ch.* [7] **24**, 478). Mit Phoron erhält man 2.4.6-Trimethyl-heptadien-(2.5)-ol-(4) und infolge Wasserabspaltung 2.6-Dimethyl-4-methylen-heptadien-(2.5) (v. F., *B.* **37**, 3579). — Die Reaktion zwischen Methylmagnesiumjodid und Methyl-cyclopropyl-keton liefert Dimethyl-cylopropyl-carbinol (ZELINSKY, *B.* **34**, 2884). Analog reagiert Methylmagnesiumbromid mit Äthyl-cyclopropylketon (BRUYLANTS, *C.* **1909** I, 1860; *R.* **28**, 224). Die Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Cyclohexanon führt zu 1-Methyl-cyclohexanol-(1) (ZE., *B.* **34**, 2880; SABATIER, MAILHE, *C. r.* **138**, 1321; *Bl.* [3] **33**, 74; *A. ch.* [8] **10**, 542). Analog wie Cyclohexanon reagieren: Cyclopentanon (ZE., NAMJETKIN, *B.* **35**, 2683), Cycloheptanon (WALLACH, *A.* **345**, 140), 1-Methylcyclohexanon-(2), 1-Methyl-cyclohexanon-(3), 1-Methyl-cyclohexanon-(4) (ZE., *B.* **34**, 2880; SA., MA., *C. r.* **141**, 20; *A. ch.* [8] **10**, 551, 555, 558), 1.1.3-Trimethyl-cyclopentanon-(2) (BLANC, *C. r.* **145**, 683), Menthon (Syst. No. 613) (ZE., *B.* **34**, 2882; ARBUSOW, Ж. **40**, 644; *C.* **1908** II, 1340; vgl. auch GRIGNARD, *C.* **1901** II, 624; *A. ch.* [7] **24**, 483), 1-Methoäthylcyclohexen-(1)-on-(4) (WA., *A.* **362**, 280), 1-Methoäthenyl-cyclohexanon-(4) (PERKIN, *Soc.* **85**, 671), Sabinaketon (Syst. No. 616) (WA., *A.* **357**, 64; **362**, 279), Nopinon (Syst. No. 616) (WA., *C.* **1907** II, 983; *A.* **356**, 239), Isopulegon (Syst. No. 617) (RUPE, EBERT, *B.* **41**, 2068; EB., *C.* **1909** I, 21), Dihydrocarvon (Syst. No. 617) (RU., EMMERICH, *B.* **41**, 1400), Fenchon (Syst. No. 618) (ZE., *B.* **34**, 2883; WA., WIENHAUS, *A.* **353**, 219) und Campher (Syst. No. 618) (ZE., *B.* **34**, 2883; WA., WI., *A.* **353**, 224). Aus Methylmagnesiumhaloid und 2-Chlorcyclohexanon-(1) erhält man 1-Methyl-cyclohexanon-(2) (BOUVEAULT, CHEREAU, *C. r.* **142**,

1087). α-Brom-campher liefert mit Methylmagnesiumjodid neben Campher wenig Dicampherpinakon (Syst. No. 560a) (MALMGREN, *B.* **36**, 2626). Die Reaktion zwischen Methylmagnesiumjodid und 1-Methoäthyl-cyclohexen-(2)-on-(4) führt zu p-Menthen-(2)-ol-(1) (Syst. No. 507) und α-Phellandren (Syst. Nr. 457) (WA., *A.* **359**, 283). Carvenon (Syst. No. 617) liefert mit Methylmagnesiumjodid einen sehr unbeständigen Alkohol, der unter Wasserabspaltung in einen Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{18}$ (Syst. No. 461) übergeht (RUPE, EMMERICH, *B.* **41**, 1750, 1752; vgl. RU., EBERT, *B.* **41**, 2068). Analog erhält man aus Pulegon (Syst. No. 617) einen isomeren Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{18}$ (Syst. No. 461) (GRIGNARD, *C.* **1901** II, 624; *A. ch.* [7] **24**, 483; RU., EM., *B.* **41**, 1750; vgl. auch RU., EB., *B.* **41**, 2068). Aus 1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.4)-on-(6) und Methylmagnesiumjodid erhält man 1.4-Dimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexen-(2)-on-(6) (AUWERS, *B.* **39**, 3748; AU., HESSENLAND, *B.* **41**, 1791), aus 1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) 1.4-Dimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4) (in zwei diastereoisomeren Formen) bezw. (durch Wasserabspaltung und Umlagerung aus demselben entstehend) bei erneuter Behandlung des primären Reaktionsproduktes mit Methylmagnesiumjodid $4^2.4^2$-Dichlor-1-methyl-4-äthyl-benzol (AU., KEIL, *B.* **36**, 1862, 1871, 3902; AU., *B.* **38**, 1697; AU., H., *A.* **352**, 274). Die Einw. von Methylmagnesiumbromid bezw. -jodid auf Carvon (Syst. No. 620) führt je nach den Versuchsbedingungen zu 2-Methyl-p-menthadien-[6.8(9)]-ol-(2) (Syst. No. 510) oder zu einem Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{16}$ (Syst. No. 470); daneben entsteht 2-Methyl-p-menthen-[8(9)]-on-(6) (Syst. No. 619) (RU., LIECHTENHAN, *B.* **39**, 1120; KLAGES, SOMMER, *B.* **39**, 2307; KL., *B.* **40**, 2360; RU., EM., *B.* **41**, 1393; vgl. auch KOHLER, *Am.* **37**, 374; RU., EB., *B.* **41**, 2068). Die Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Acetophenon führt zu Dimethyl-phenyl-carbinol und Isopropenylbenzol (GRIG., *C. r.* **130**, 1323; *C.* **1901** II, 623; *A. ch.* [7] **24**, 471; vgl. KL. *B.* **35**, 2636); letzteres entsteht ausschließlich wenn man das aus Acetophenon und 2 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid erhaltene Reaktionsprodukt zunächst auf 100° erhitzt, oder wenn man trocknes Ammoniak auf die aus Acetophenon und Methylmagnesiumjodid entstandene Doppelverbindung einwirken läßt und dann wie gewöhnlich zersetzt (KL., *B.* **35**, 2640, 3506). Methylmagnesiumjodid gibt mit Benzylaceton die Verbindung $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)_2$ (Syst. No. 533) (KL., *B.* **37**, 2314); analog verläuft die Reaktion mit Isobutyrylbenzol (KL., *B.* **36**, 3690). Aus Methylmagnesiumhaloid und Benzalaceton erhält man je nach den Bedingungen Dimethyl-styryl-carbinol (KL., *B.* **39**, 2592) oder β-Methyl-δ-phenyl-α.γ-butadien (GRIG., *C.* **1901** II, 625; *A. ch.* [7] **24**, 486; KL., *B.* **35**, 2651). Methylmagnesiumjodid liefert mit Phenyl-propionyl-acetylen das Carbinol $C_6H_5\cdot C\colon C\cdot C(OH)(CH_3)\cdot C_2H_5$, welches bei der Destillation in den Kohlenwasserstoff $C_6H_5\cdot C\colon C\cdot C(\colon CH_2)\cdot C_2H_5$ oder $C_6H_5\cdot C\colon C\cdot C(CH_3)\colon CH\cdot CH_3$ übergeht (BRACHIN, *Bl.* [3] **35**, 1177). Aus 1-Phenyl-cyclopenten-(1)-on-(3) und Methylmagnesiumjodid wurde ein 1-Methyl-3-phenyl-cyclopentadien (Syst. No. 478a) erhalten (BORSCHE, MENZ, *B.* **41**, 192, 207). Die Reaktion zwischen Methylmagnesiumhaloid und Benzalcampher führt zu der Verbindung $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_5\\ CO\end{matrix}$ (Syst. No. 648) (HALLER, BAUER, *C. r.* **142**, 974). Methylmagnesiumjodid liefert mit Methyl-α-naphthyl-keton Dimethyl-α-naphthyl-carbinol, während mit Methyl-β-naphthyl-keton β-Isopropenyl-naphthalin entsteht (GRIG., *Bl.* [3] **25**, 497, 498; *C.* **1901** II, 623, 625; *A. ch.* [7] **24**, 472, 487). Mit Phenyl-α-naphthyl-keton wurde der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_7\cdot C(C_6H_5)\colon CH_2$ erhalten (ACREE, *B.* **37**, 2757). Benzophenon liefert mit Methylmagnesiumjodid Methyl-diphenyl-carbinol; trägt man jedoch Benzophenon in überschüssige Methylmagnesiumjodidlösung ein und erhitzt das Reaktionsprodukt auf 100°, so erhält man neben dem Carbinol noch α.α-Diphenyl-äthylen (KL., *B.* **35**, 2646). Analog dem Benzophenon reagiert Desoxybenzoin (KL., *B.* **35**, 2648; KL., HEILMANN, *B.* **37**, 1448, 1450). Benzal-acetophenon liefert das Keton $C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ (KOHLER, *Am.* **31**, 655). Fluorenon (Syst. No. 654) gibt 9-Oxy-9-methyl-fluoren (ULLMANN, v. WURSTEMBERGER, *B.* **38**, 4107; DAUFRESNE, *Bl.* [4] **1**, 1234).

Beispiele für die Einwirkung von Diketonen, Triketonen, Ketoaldehyden und Chinonen. Beim Erhitzen von Acetylaceton mit Methylmagnesiumjodid wird 1 Mol.-Gew. Methan entwickelt; analog verhält sich Benzoylaceton (ZEREWITINOW, *B.* **41**, 2242; vgl. ZELINSKY, *B.* **35**, 2139). Methylmagnesiumjodid gibt mit Diacetyl Pinakon (Bd. I, S. 487) (ZEL.), mit Acetonylaceton 2.5-Dimethyl-hexandiol-(2.5) (ZEL.), mit Diisobutyryl (auch bei Anwendung von überschüssigem Methylmagnesiumjodid) 2.3.5-Trimethyl-hexanol-(3)-on-(4) (BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [3] **35**, 654). Durch Einw. von Methylmagnesiumbromid auf Pentantrion erhält man 2.4-Dimethyl-pentandiol-(2.4)-on-(3) (LEMAIRE, *C.* **1909** I, 1982; *R.* **29**, 31). — Mit Oxymethylencampher (Syst. No. 668) gibt Methylmagnesiumjodid die Verbindung $C_8H_{14}<\begin{matrix}C=\!=\!=CH\\ C(CH_3)-O\end{matrix}$ (Syst. No. 2365) (FORSTER, JUDD, *Soc.* **87**, 369). Mit Campherchinon (Syst. No. 668) entsteht Dimethylcamphandiol $C_8H_{14}<\begin{matrix}C(CH_3)\cdot OH\\ C(CH_3)\cdot OH\end{matrix}$ (Syst. No. 550)

(F., *Soc.* **87**, 241). Toluchinon liefert mit Methylmagnesiumjodid geringe Mengen von Dimethylchinol $\begin{matrix} CH\cdot C(OH)(CH_3)\cdot C\cdot CH_3 \\ \ddot{CH}\text{———}CO\text{———}\ddot{CH} \end{matrix}$ (Syst. No. 741); analog dem Toluchinon reagiert p-Xylochinon (BAMBERGER, BLANGEY, *B.* **36**, 1626). Anthrachinon gibt 9.10-Dioxy-9.10-dimethyl-anthracendihydrid-(9.10) (GUYOT, STÄHLING, *Bl.* [3] **33**, 1144); analog reagiert Phenanthrenchinon (ZINCKE, TROPP, *A.* **362**, 248).

Beispiele für die Einwirkung der funktionellen Derivate von Aldehyden und Ketonen. Durch Behandlung von Methyl-[tetrachlor-äthyl]-äther $CCl_3\cdot CHCl\cdot O\cdot CH_3$ (Bd. I, S. 623) mit Methylmagnesiumjodid wurde $\alpha.\alpha$-Dichlor-β-methoxy-propylen $CCl_2{:}C(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$ erhalten (VITORIA, *C.* **1905** I, 345; *R.* **24**, 289, 291); analog verläuft die Reaktion mit $CCl_3\cdot CHCl\cdot O\cdot C_2H_5$ und $CCl_3\cdot CHCl\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ (V.). Setzt man 1 Mol.-Gew. Methylmagnesiumbromid zu Dichlordiisobutyläther $(CH_3)_2CCl\cdot CHCl\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$, so entsteht die Verbindung $(CH_3)_2CCl\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$; trägt man Dichlordiisobutyläther in Methylmagnesiumbromid (2 Mol.-Gew.) ein, so erhält man die Verbindung $(CH_3)_2C{:}C(CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ (HENRY, *C. r.* **144**, 310; *C.* **1907** II, 446; *R.* **26**, 421). — Bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Hydrobenzamid $C_6H_5\cdot CH{:}N\cdot CH(C_6H_5)\cdot N{:}CH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 630) entstehen α-Phenyl-äthylamin $C_6H_5\cdot CH(NH_2)\cdot CH_3$ (Syst. No. 1704) und Bis-[α-phenyl-äthyl]-amin $C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_5$ (BUSCH, LEEFHELM, *J. pr.* [2] **77**, 4). — Acetoxim entwickelt bei der Behandlung mit Methylmagnesiumjodid 1 Mol.-Gew. Methan (HIBBERT, SUDBOROUGH, *Soc.* **85**, 936), Diacetyl-dioxim 2 Mol.-Gew. Methan (ZEREWITINOW, *B.* **40**, 2030). Methylmagnesiumjodid liefert mit Diacetyl-monoxim-methyläther Methyl-[α-oxy-isopropyl]-ketoximmethyläther $(CH_3)_2C(OH)\cdot C({:}N\cdot O\cdot CH_3)\cdot CH_3$ (DIELS, TER MEER, *B.* **42**, 1941). Die Reaktion mit Isonitrosocampher (Syst. No. 668) führt zu $C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} C{:}N\cdot OH \\ | \\ C(OH)(CH_3) \end{matrix}\right.$ (Syst. No. 740) (FORSTER, *Soc.* **87**, 233).

Beispiele für die Einwirkung von Oxyaldehyden und ihren Derivaten. Aus Methylmagnesiumjodid und Acetaldol erhält man Pentandiol-(2.4) (FRANKE, KOHN, *B.* **37**, 4730; *M.* **27**, 1108). Acet-propion-aldol $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CHO$ liefert in analoger Weise 3-Methyl-pentandiol-(2.4); daneben erhält man öfters infolge der reduzierenden Wirkung der Alkylmagnesiumhaloide auch 2-Methyl-butandiol-(1.3) (ABELMANN, *B.* **42**, 2501); ähnlich gibt Formisobutyraldol $HO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CHO$ 2.2-Dimethyl-butandiol-(1.3) und geringe Mengen von 2.2-Dimethyl-propandiol-(1.3) (F., K., *M.* **27**, 1101), Propionaldol $CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CHO$ 3-Methyl-hexandiol-(2.4) (F., K., *M.* **27**, 1119). — o-Methoxy-benzaldehyd liefert mit Methylmagnesiumjodid Methyl-[o-methoxy-phenyl]-carbinol; analog reagieren m-Methoxy-benzaldehyd, p-Methoxy-benzaldehyd (KLAGES, EPPELSHEIM, *B.* **36**, 3588, 3591, 3592) und Salicylaldehyd-methoxymethyläther $CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHO$ (HÖRING, BAUM, D. R. P. 208886; *C.* **1909** I, 1522). Die Reaktion mit Piperonal (Syst. No. 2742) führt je nach den Versuchsbedingungen zu den Verbindungen $CH_2(O_2)C_6H_3\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ (Syst. No. 2695), $CH_2(O_2)C_6H_3\cdot CH{:}CH_2$ (Syst. No. 2673) und $[CH_2(O_2)C_6H_3\cdot CH(CH_3)]_2O$ (Syst. No. 2695) (vgl. GRIGNARD, *A. ch.* [7] **24**, 477; BÉHAL, *Bl.* [3] **25**, 275; KLAGES, *B.* **36**, 3595; MAMELI, *G.* **34** I, 358; II, 170; *R. A. L.* [5] **13** I, 717; PAULY, NEUKAM, *B.* **41**, 4151; BÖTTCHER, *B.* **42**, 255). Asarylaldehyd $(CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CHO$ gibt unter gewissen Versuchsbedingungen geringe Mengen der Verbindung $[(CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CH(CH_3)]_2O$ (FABINYI, SZÉKI, *B.* **39**, 1221).

Beispiele für die Einwirkung von Oxyketonen und ihren Derivaten. Die Einw. von Methylmagnesiumhaloid auf Diacetonalkohol $HO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ führt zu 2.4-Dimethyl-pentandiol-(2.4) (FRANKE, KOHN, *B.* **37**, 4731; *M.* **28**, 1001; LEMAIRE, *C.* **1909** I, 1982; *R.* **29**, 72). — Aus Methylmagnesiumjodid und Benzoylcarbinol erhält man die Verbindung $C_6H_5\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$ (TIFFENEAU, *C. r.* **134**, 846; **137**, 1261; STOERMER, *B.* **39**, 2297) und das Oxyd $\begin{matrix} CH_2\cdot O\cdot C(CH_3)\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot C(CH_3)\cdot O\cdot CH_2 \end{matrix}$ (Syst. No. 2676) (ST.). Aus p-Methoxy-benzophenon und Methylmagnesiumjodid wurde α-Phenyl-α-[p-methoxy-phenyl]-äthylen erhalten (ST., SIMON, *B.* **37**, 4166), aus 2.5-Dimethoxy-benzophenon das Carbinol $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot C(OH)(CH_3)\cdot C_6H_5$ (KAUFFMANN, GROMBACH, *A.* **344**, 58).

Beispiele für die Einwirkung von Carbonsäuren. Über die Entwicklung von Methan aus Methylmagnesiumhaloiden durch Carbonsäuren s. S. 647, Z. 38 bis 41. Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Ameisensäure erhielt ZELINSKY (Ж. **36**, 195; *Ch. Z.* **28**, 304) Acetaldehyd. Aus Methylmagnesiumjodid und Kaliumacetat wurde Trimethylcarbinol erhalten, analog aus Methylmagnesiumhaloid mit Isobuttersäure Dimethyl-isopropyl-carbinol, mit Benzoesäure oder benzoesaurem Natrium Dimethyl-phenyl-carbinol (BAYER & Co., D. R. P. 166898, 166899; *C.* **1906** I, 720; vgl. SALKIND, BEBURISCHWILI, *B.* **42**, 4501). Bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Malonsäure werden etwa 3 Mol.-

Gew. Methan entwickelt (ZEREWITINOW, *B.* **41**, 2243); Bernsteinsäure bezw. Dimethylmalonsäure liefern 2 Mol.-Gew. Methan (ZER., *B.* **40**, 2030).

Beispiele für die Einwirkung von Carbonsäure-estern. Die Reaktion zwischen Methylmagnesiumjodid und Orthoameisensäuretriäthylester führt zum Acetal $CH_3 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$ (TSCHITSCHIBABIN, Ж. **35**, 1284; *B.* **37**, 187). Aus Methylmagnesiumjodid und Essigsäuremethylester erhält man Trimethylcarbinol (GRIGNARD, *C. r.* **132**, 338; *C.* **1901** II, 623; *A. ch.* [7] **24**, 475); analog verläuft die Reaktion mit Buttersäureäthylester (MASSON, *C. r.* **132**, 484; HENRY, *R.* **26**, 94 Anm. 2), n-Valeriansäureäthylester (H., *C. r.* **143**, 103 Anm.; MUSET, *C.* **1907** I, 1313; H., DE WAEL, *C.* **1909** I, 1854; *R.* **28**, 448), Isovaleriansäureäthylester (CHONIN, Ж. **37**, 521; **41**, 328; *C.* **1905** II, 813; **1909** II, 587), n-Capronsäureäthylester (MA.; MU.), Önanthsäureäthylester (MA.). Methylmagnesiumjodid liefert mit Acetolacetat $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ Isobutylenglykol-monoacetat (KLING, *C. r.* **137**, 758; *Bl.* [3] **31**, 17; *A. ch.* [8] **5**, 484). Aus Methylmagnesiumbromid und Mono-, Di- oder Trichloressigsäureäthylester erhält man die Carbinole $CH_2Cl \cdot C(OH)(CH_3)_2$, bezw. $CHCl_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2$, bezw. $CCl_3 \cdot C(OH)(CH_3)_2$ (H., *C. r.* **142**, 131 Anm., 494 Anm.; *C.* **1906** II, 1179, 1551; *R.* **26**, 149). Methylmagnesiumbromid gibt mit α-Chlor-isobuttersäure-äthylester Pentamethyläthylalkohol (H., *C.* **1906** II, 227; **1907** II, 446; *C. r.* **142**, 1023; **144**, 312; *R.* **26**, 84, 433). Mit β-Chlor-isovaleriansäure-äthylester wurde infolge Wasserabspaltung aus dem primär gebildeten Carbinol $(CH_3)_2CCl \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2$ 4-Chlor-2.4-dimethyl-penten-(1) erhalten (LEMAIRE, *C.* **1909** I, 1982; *R.* **29**, 51). Methylmagnesiumjodid liefert mit Methacrylsäureäthylester bei 0^0 nach Zers. des Reaktionsproduktes durch Wasser (ohne Säurezusatz) Dimethyl-isopropenyl-carbinol, Diisopropenyl und 3-Methyl-pentanon-(2); mit β.β-Dimethylacrylsäure-äthylester entstehen unter denselben Bedingungen 2.4-Dimethyl-penten-(2)-ol-(4), 2.4-Dimethyl-pentadien-(1.3) und ein gesättigtes Keton [2.2-Dimethyl-pentanon-(4)(?)] (BLAISE, COURTOT, *C. r.* **140**, 370; COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 978, 984). Mit Allylessigsäureäthylester wurde das Carbinol $CH_2{:}CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2$ erhalten (PERKIN, PICKLES, *Soc.* **87**, 657). Methylmagnesiumhaloid gibt mit Cyclopropancarbonsäureäthylester Dimethyl-cyclopropyl-carbinol (ALEXEJEW, Ж. **37**, 419; *C.* **1905** II, 403; BRUYLANTS, *C.* **1909** I, 1859; *R.* **28**, 192); analog verläuft die Reaktion mit den Äthylestern der Cyclohexancarbonsäure (HELL, SCHAAL, *B.* **40**, 4165; MATSUBARA, PERKIN, *Soc.* **87**, 668), der Cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1) (MA., PE., *Soc.* **87**, 662) und mit Campholensäuremethylester (Syst. No. 894) (BÉHAL, *Bl.* [3] **31**, 461). Bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid auf 1 Mol.-Gew. Benzoesäuremethylester (GRIGNARD, *A. ch.* [7] **24**, 476) oder Benzoesäureäthylester (MA., PE., *Soc.* **87**, 671) entsteht Dimethyl-phenyl-carbinol (GR.; MA., PE.), welches beim Erwärmen mit einem weiteren Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid Isopropenylbenzol liefert (TIFFENEAU, *A. ch.* [8] **10**, 155, 158); wendet man $^1/_2$ Mol.-Gew. überschüssiges Methylmagnesiumjodid an (also auf 1 Mol.-Gew. Ester $2^1/_2$ Mol.-Gew. $CH_3 \cdot MgI$), so erhält man einen Kohlenwasserstoff $C_6H_5 \cdot C(CH_3){:}CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5$ (?) (Syst. No. 480) und einen Kohlenwasserstoff $\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot C(CH_3) \cdot CH_2 \\ \qquad CH_2 - C(CH_3) \cdot C_6H_5 \end{array}$ oder $\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot C(CH_3) \cdot CH_2 \\ C_6H_5 \cdot C(CH_3) \cdot CH_2 \end{array}$ (Syst. No. 480) (TI.). Phenylessigester liefert mit Methylmagnesiumjodid Dimethyl-benzyl-carbinol (KLAGES, *B.* **37**, 1723). Läßt man Zimtsäuremethylester auf überschüssiges Methylmagnesiumjodid einwirken, so erhält man Dimethyl-styryl-carbinol $C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot C(OH)(CH_3)_2$ und geringe Mengen Bis-[dimethyl-styryl-carbin]-äther(?); setzt man langsam die Methylmagnesiumjodidlösung unter Kühlung zu einer Lösung von Zimtsäuremethylester hinzu, so wird neben diesen Verbindungen auch Benzalaceton gebildet (KOHLER, HERITAGE, *Am.* **33**, 28). Die Einw. von Methylmagnesiumjodid auf α-Phenyl-cinnamalessigsäure-methylester $C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot CH{:}C(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ führt infolge Wasserabspaltung aus primär gebildetem Carbinol zu der Verbindung $C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot CH{:}C(C_6H_5) \cdot C(CH_3){:}CH_2$ (REIMER, REYNOLDS, *Am.* **40**, 442). — Aus Methylmagnesiumjodid und Oxalsäurediäthylester erhält man Pinakon (VALEUR, *C. r.* **132**, 834); mit überschüssigem Oxalester entstehen geringe Mengen Diacetyl (GATTERMANN, MAFFEZZOLI, *B.* **36**, 4153). Bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Malonsäurediäthylester wird 1 Mol.-Gew. Methan entwickelt (ZEREWITINOW, *B.* **41**, 2243; vgl. V.; MEUNIER, *C. r.* **137**, 716; *Bl.* [3] **29**, 1177). Methylmagnesiumbromid liefert mit Dichlormalonsäurediäthylester eine chlorhaltige Verbindung vom Kp_{755}: 215—216° (LEMAIRE, *C.* **1909** I, 1982; *R.* **29**, 81). Aus Methylmagnesiumjodid und Bernsteinsäurediäthylester erhält man 2.5-Dimethyl-hexandiol-(2.5) (POGORZELSKI, Ж. **35**, 882; *C.* **1904** I, 578; HARRIES, WEIL, *A.* **343**, 364). Die Reaktion mit Dimethylmalonsäurediäthylester führt zu Tetramethylhydracrylsäureäthylester und zu 2.3.3.4-Tetramethyl-pentandiol-(2.4) (SLAWJANOW, Ж. **39**, 145; *C.* **1907** II, 134). Methylmagnesiumjodid liefert mit Phthalsäurediäthylester 1.1-Dimethyl-3-methylen-phthalan $C_6H_4{<}{\begin{array}{l} C(CH_3)_2 \\ C({:}CH_2) \end{array}}{>}O$ (Syst. No. 2367) (SHIBATA, *Soc.* **95**, 1452). Aus Methylmagnesiumjodid und Benzalmalonsäurediäthylester erhält man [α-Phenyl-äthyl]-malonsäure-diäthylester $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (KOHLER, *Am.*

34, 145); analog liefert Cinnamal-malonsäuredimethylester [α-Styryl-äthyl]-malonsäuredimethylester $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)_2$ (REIMER, *Am.* **38**, 233).

Beispiele für die Einwirkung von Carbonsäureanhydriden, Carbonsäurechloriden, Carbonsäureamiden und Carbonsäurenitrilen. Die Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Essigsäureanhydrid führt zu Trimethylcarbinol; mit Benzoesäureanhydrid entsteht Dimethyl-phenyl-carbinol (TISSIER, GRIGNARD, *C. r.* **132**, 685). — Die Reaktion von Methylmagnesiumjodid mit Acetylchlorid ergibt Trimethyl-carbinol; analog entsteht mit Benzoylchlorid Dimethyl-phenyl-carbinol (T., G.). Aus 3 Mol.-Gew. Methylmagnesiumbromid und 1 Mol.-Gew. Chloracetylchlorid erhält man neben Chlor-trimethylcarbinol Methyl-isopropyl-carbinol $(CH_3)_2CH\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ (HENRY, *C. r.* **145**, 24). Die Reaktion zwischen Methylmagnesiumjodid und Äthoxalylchlorid $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot Cl$ führt zum α-Oxy-isobuttersäure-äthylester $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$ bezw. dessen Oxalesterderivat $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (G., *Bl.* [3] **29**, 949). — Methylmagnesiumjodid wird von primären und sekundären Carbonsäureamiden unter Entwicklung von Methan und Bildung von Verbindungen des Typus $R\cdot CO\cdot NH\cdot MgI$ bezw. $R\cdot CO\cdot N(MgI)_2$ bezw. $R\cdot CO\cdot N(R')MgI$ zersetzt; dies Verhalten kann zur gasvolumetrischen Bestimmung der Carbonsäureamide dienen (ZEREWITINOW, *B.* **41**, 2237). Durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Butyramid mit mehr als 2 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid erhält man hauptsächlich Methyl-propyl-keton; analog gibt Benzamid Acetophenon (BÉIS, *C. r.* **137**, 575). Zur Einw. von Alkylmagnesiumhaloid auf Säureamide vgl. auch v. BRAUN, *C.* **1904** I, 867. — Aus Methylmagnesiumbromid und Cyclopropancarbonsäurenitril entsteht Methyl-cyclopropyl-keton (BRUYLANTS, *C.* **1909** I, 1859; *R.* **28**, 186); analog verläuft die Reaktion von Methylmagnesiumhaloid mit β-Campholensäurenitril (Syst. No. 894) (BÉHAL, *Bl.* [3] **31**, 464), Zimtsäurenitril (KOHLER, *Am.* **35**, 403) und α.β-Diphenyl-n-valeronitril (Syst. No. 952) (K., *Am.* **35**, 399). α-Cyan-zimtsäure-äthylester liefert mit Methylmagnesiumjodid β-Phenyl-α-cyan-buttersäure-äthylester $C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (K., REIMER, *Am.* **33**, 351).

Beispiele für die Einwirkung von Oxycarbonsäuren und ihren Derivaten. Die Einw. von gasförmigem Kohlendioxyd auf Methylmagnesiumjodid führt zur Essigsäure (GRIGNARD, *C.* **1901** II, 622; *A. ch.* [7] **24**, 454; HOUBEN, KESSELKAUL, *B.* **35**, 2521). Läßt man 1 Mol.-Gew. festes Kohlendioxyd auf 3 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid einwirken, so erhält man Trimethylcarbinol (FERRARIO, FAGETTI, *G.* **38** II, 632; vgl. G., *Bl.* [3] **31**, 751). Die Reaktion von 1 Mol.-Gew. Phosgen mit 3 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid ergibt Trimethylcarbinol (G., *C. r.* **136**, 816). Schwefelkohlenstoff liefert mit Methylmagnesiumjodid Dithioessigsäure (H., POHL, *B.* **40**, 1304). Aus Äthoxyessigsäureäthylester und 2 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid entsteht β-Oxy-α-äthoxy-β-methyl-propan $C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)_2$ (BÉHAL, SOMMELET, *C. r.* **138**, 90; *Bl.* [3] **31**, 302; So., *A. ch.* [8] **9**, 524). — Bei der Einw. von 3 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid auf 1 Mol.-Gew. Salicylsäuremethylester erhält man 2-Oxy-1-isopropenyl-benzol (B., TIFFENEAU, *Bl.* [4] **3**, 315). o-Methoxy-benzoesäure-methylester liefert bei gemäßigter Behandlung mit 2 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid Dimethyl-[o-methoxy-phenyl]-carbinol, beim Kochen mit 3 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid 2-Methoxy-1-isopropenyl-benzol; analog reagiert m-Methoxy-benzoesäure-äthylester; aus p-Methoxy-benzoesäureester wurde beim Kochen mit 2 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid 4-Methoxy-1-isopropenyl-benzol und sein Dimeres

$CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3)\cdot CH_2$
$CH_2\text{——}C(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (?) (Syst. No. 534), beim Kochen mit 3 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid auch der Äther $[CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3)_2]_2O$ (Syst. No. 557) erhalten (B., T., *C. r.* **132**, 561; **139**, 140; *Bl.* [4] **3**, 315, 316, 317). — Methoxyacetonitril liefert mit Methylmagnesiumjodid Methoxyaceton (GAUTHIER, *A. ch.* [8] **16**, 318); analog reagieren andere Alkyloxyacetonitrile und α-Alkyloxy-propionitrile (B., S., *C. r.* **138**, 91; S., *A. ch.* [8] **9**, 515; *Bl.* [4] **1**, 385; G.). Bei der Reaktion zwischen β-Oxy-isovaleriansäure-nitril und Methylmagnesiumbromid wurden Diacetonalkohol $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ und Mesityloxyd erhalten (LEMAIRE, *C.* **1909** I, 1982; *R.* **29**, 69).

Beispiele für die Einwirkung von Oxocarbonsäuren und ihren Derivaten. Die Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Mucochlorsäure führt zu dem Lacton $\begin{matrix} ClC\cdot CO \\ \vdots\quad\quad \\ ClC\cdot CH\cdot CH_3 \end{matrix}\!\!>\!O$ (Syst. No. 2460); analog verläuft die Reaktion mit Mucobromsäure (SIMONIS, MARBEN, MERMOD, *B.* **38**, 3983). Aus Phthalaldehydsäure und Methylmagnesiumjodid entsteht Methylphthalid $C_6H_4\!<\!\begin{matrix} CO \\ CH\cdot CH_3 \end{matrix}\!\!>\!O$ (Syst. No. 2463), analog reagieren Opiansäure (Syst. No. 1432) und Bromopiansäure (S., MA., ME.; ME., S., *B.* **41**, 984). — Die Reaktion von 1 Mol.-Gew. Brenztraubensäureisoamylester mit 1 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid liefert α-Oxy-isobuttersäure-isoamylester (GRIGNARD, *C. r.* **135**, 627; *A. ch.* [7] **27**, 553). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid auf 1 Mol.-Gew. Acetessigester wird 1 Mol.-Gew. Methan entwickelt,

während man nach dem Zersetzen mit Wasser den Acetessigester teils frei, teils als Magnesiumverbindung wiedererhält (G., *C. r.* **134**, 849; *A. ch.* [7] **27**, 564; HIBBERT, SUDBOROUGH, *Soc.* **85**, 936; ZEREWITINOW, *B.* **41**, 2243). α-Äthyl-acetessigsäure-äthylester reagiert mit 1 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid unter Bildung von β-Oxy-β-methyl-pentan-γ-carbonsäure-äthylester $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, mit 3 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid unter Bildung von 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pentandiol-(2.4) $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH(C_2H_5)\cdot C(OH)(CH_3)_2$, wobei in beiden Fällen viel α-Äthyl-acetessigsäure-äthylester zurückerhalten wird (G., *C. r.* **134**, 850; *A. ch.* [7] **27**, 566). α.α-Dimethyl-acetessigsäure-äthylester gibt Tetramethylhydracrylsäureäthylester und 2.3.3.4-Tetramethyl-pentandiol-(2.4) (SLAWJANOW, Ж. **39**, 146; *C.* **1907** II, 134); α.α-Diäthyl-acetessigsäure-methylester blieb nach GRIGNARD (*C. r.* **134**, 850; *A. ch.* [7] **27**, 568; vgl. dazu SL., Ж. **39**, 144) bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid teils unverändert, teils wurde er gespalten unter Bildung von Diäthylessigsäuremethylester, während unter gewissen Bedingungen das Auftreten eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes $[C_8H_{16}$ (?)] beobachtet wurde. Die Reaktion zwischen Methylmagnesiumhaloid und Lävulinsäureäthylester führt je nach den Versuchsbedingungen zu Isocaprolacton $(CH_3)_2\overline{C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot O}$ (Syst. No. 2459) (JONES, TATTERSALL, *Soc.* **85**, 1691) oder zu 2.5-Dimethyl-hexandiol-(2.5) (HENRY, *C. r.* **143**, 496). Durch Eintragen von α-Äthyliden-acetessigester in die Methylmagnesiumjodid-Lösung wird α-Isopropyl-acetessigester gebildet (nachgewiesen durch Verseifung zu Methyl-isobutylketon); trägt man dagegen Methylmagnesiumjodid in den α-Äthyliden-acetessigester ein, so entstehen in der Hauptsache hochmolekulare Produkte (G., *C. r.* **134**, 851; *A. ch.* [7] **27**, 571). Cyclohexanon-(3)-carbonsäure-(1)-äthylester liefert bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid 3-Methyl-cyclohexanol-(3)-carbonsäure-(1)-äthylester, Dihydrocarvestrenol $\begin{matrix} CH_3\cdot C : CH \cdot CH\cdot C(OH)(CH_3)_2 \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}$ (Syst. No. 507), trans-Tetrahydrocarvestrendiol $\begin{matrix} CH_3\cdot C(OH)\cdot CH_2\cdot CH\cdot C(OH)(CH_3)_2 \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}$ (Syst. No. 549) und dessen Anhydrid (m-Cineol) $\begin{matrix} O\text{———————} \\ CH_3\cdot C\cdot CH_2\cdot CH\cdot C(CH_3)_2 \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}$ (Syst. No. 2363) (PERKIN, TATTERSALL, *Soc.* **91**, 483). Aus Cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester und Methylmagnesiumjodid entstehen 4-Methyl-cyclohexanol-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester, 1-Methoäthylol-cyclohexanon-(4) $\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot C(OH)(CH_3)_2 \\ CO\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}$, 1-Methoäthenyl-cyclohexanon-(4) $\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot C(CH_3):CH_2 \\ CO\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}$ und Terpin $\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot C(OH)(CH_3)_2 \\ CH_3\cdot C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}$ (P., *Soc.* **85**, 660; KAY, P., *Soc.* **91**, 372). Dimethylcyclopentanonessigsäureäthylester $\begin{matrix} CH_2\text{———}CH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO \end{matrix}$ liefert mit Methylmagnesiumjodid den Ester $\begin{matrix} CH_2\text{———}CH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C(OH)\cdot CH_3 \end{matrix}$ (nachgewiesen durch Verseifung zu dem Lacton $\begin{matrix} CH_2\text{———}CH\cdot CH_2\cdot CO \\ CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C(CH_3)\text{—}O \end{matrix}$) und das Glykol $\begin{matrix} CH_2\text{———}CH\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)_2 \\ CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C(OH)(CH_3) \end{matrix}$ (BLANC, *C. r.* **146**, 79). Benzoylameisensäureäthylester $C_6H_5\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ liefert mit Methylmagnesiumjodid Methyl-phenyl-glykolsäureäthylester $C_6H_5\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (G., *C. r.* **135**, 628; *A. ch.* [7] **27**, 556). Unterwirft man den Benzoylameisensäure-l-menthylester der Einw. des Methylmagnesiumjodids, so erhält man nach Verseifung des Reaktionsproduktes ein Gemisch ungleicher Mengen von d- und l-Methyl-phenyl-glykolsäure (MC KENZIE, *Soc.* **85**, 1259; **89**, 365). Die Einw. von Methylmagnesiumbromid auf Mesoxalsäurediäthylester führt zu symm. Dioxy-tetramethyl-aceton $(CH_3)_2C(OH)\cdot CO\cdot C(OH)(CH_3)_2$ (HENRY, *C. r.* **144**, 1200; LEMAIRE, *C.* **1909** I, 1982; *R.* **29**, 27). Aus Methylmagnesiumjodid und Acetylbernsteinsäurediäthylester erhält man Terebinsäure-äthylester $\begin{matrix} (CH_3)_2C\text{——}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ O\cdot CO\cdot CH_2 \end{matrix}$ (SIMONSEN, *Soc.* **91**, 185; vgl. GRIGNARD, *A. ch.* [7] **27**, 573). Analog verläuft die Reaktion mit β-Acetyl-glutarsäurediäthylester und mit β-Acetyl-adipinsäurediäthylester (SI.). Aus Methylmagnesiumjodid und α-Cyan-campher wurde das Imid des α-Acetyl-camphers $C_8H_{14}\begin{matrix} \diagup CH\cdot C(:NH)\cdot CH_3 \\ \diagdown CO \end{matrix}$ erhalten (FORSTER, JUDD, *Soc.* **87**, 368).

Beispiele für die Einwirkung von Aminen, Oxy-aminen, Oxo-aminen, Aminocarbonsäuren, Hydrazinen und den funktionellen Derivaten dieser

Verbindungen. Methylmagnesiumjodid wird durch primäre und sekundäre Amine unter Entwicklung von Methan und Bildung von Verbindungen des Typus R·NH·MgI bezw. $R\cdot N(MgI)_2$ bezw. (R)(R')N·MgI zersetzt; es reagiert mit tertiären Aminen nicht; hierauf läßt sich eine gasvolumetrische Bestimmung der Amine gründen (SUDBOROUGH, HIBBERT, *Soc.* **95**, 477; vgl. MEUNIER, *C. r.* **136**, 758; *Bl.* [3] **29**, 315; ZEREWITINOW, *B.* **41**, 2237). Über die Bildung von (wenig reaktionsfähigen) Doppelverbindungen von CH_3MgI mit $C_6H_5\cdot NH\cdot MgI$ bei Einw. von Anilin auf überschüssiges $CH_3\cdot MgI$ vgl.: HOUBEN, *B.* **38**, 3017; HOU., SCHOTTMÜLLER, *B.* **42**, 3731. — Die Reaktion von Methylmagnesiumhaloid mit Benzalmethylamin $CH_3\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 630) führt zu α-Methylamino-α-phenyl-äthan $CH_3\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1704) (BUSCH, LEEFHELM, *J. pr.* [2] **77**, 22); analog verläuft die Reaktion mit Benzal-äthylamin (BUSCH, L.), mit Benzalanilin (BUSCH, *B.* **37**, 2691), mit [o-Methoxy-benzal]-anilin und analogen Verbindungen (ANSELMINO, *B.* **40**, 3469). — Die Einw. von Phenylisocyanat auf Alkylmagnesiumjodide führt zu Aniliden $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot Alk$ (BLAISE, *C. r.* **132**, 40). Aus Methylmagnesiumjodid und Senfölen R·N:CS erhält man N-substituierte Thioacetamide $R\cdot NH\cdot CS\cdot CH_3$ (F. SACHS, LOEVY, *B.* **36**, 585; **37**, 874). — Aus Methylmagnesiumjodid und Carbodiphenylimid $C_6H_5\cdot N:C:N\cdot C_6H_5$ entsteht Diphenylacetamidin $C_6H_5\cdot N:C(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_5$ (BUSCH, HOBEIN, *B.* **40**, 4297). — Aus 1 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid und 1—2 Mol.-Gew. p-Dimethylamino-benzaldehyd erhält man Methyl-[p-dimethylamino-phenyl]-carbinol $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH_3$; wendet man 4 Mol.-Gew. Methylmagnesiumhaloid auf 1 Mol.-Gew. Aldehyd an und erhitzt das Reaktionsprodukt, bevor man es mit verd. Schwefelsäure zersetzt, auf 110°, so erhält man p-Dimethylamino-isopropylbenzol $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$ (F. SACHS, L. SACHS, *B.* **38**, 512, 520; F. S., WEIGERT, *B.* **40**, 4356, 4361); in analoger Weise erhält man mit p-Diäthylamino-benzaldehyd p-Diäthylamino-isopropylbenzol (F. SACHS, MICHAELIS, *B.* **39**, 2166). Aus Dimethylamino-aceton und Methylmagnesiumhaloid entsteht Dimethyl-dimethylaminomethyl-carbinol (RIEDEL, D. R. P. 169819; *C.* **1906** I, 1586). Die Reaktion von Methylmagnesiumjodid mit Diacetonamin $(CH_3)_2C(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ führt zu 4-Amino-2.4-dimethyl-pentanol-(2) $(CH_3)_2C(NH_2)\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)_2$ (KOHN, *M.* **28**, 1049). Aus o-Amino-benzophenon und Methylmagnesiumjodid wurde Methyl-phenyl-[o-amino-phenyl]-carbinol gewonnen (STOERMER, FINCKE, *B.* **42**, 3119); analog entsteht mit p-Dimethylamino-benzophenon das Carbinol $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot C(OH)(CH_3)\cdot C_6H_5$, welches beim Erhitzen in α-Phenyl-α-[p-dimethylamino-phenyl]-äthylen $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot C(:CH_2)\cdot C_6H_5$ übergeht (FECHT, *B.* **40**, 3902; vgl. BUSIGNIES, *C. r.* **149**, 349), und mit MICHLERS Keton das Carbinol $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot C(OH)(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ (FECHT, *B.* **40**, 3902) bezw. daraus das α.α-Bis-[p-dimethylamino-phenyl]-äthylen (FREUND, MAYER, *B.* **39**, 1117; BUSIG., *C. r.* **149**, 349). — Die Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Aminoessigsäureäthylester führt zu 1-Amino-2-methyl-propanol-(2) $H_2N.CH_2.C(OH)(CH_3)_2$; analog verläuft die Reaktion mit Alaninäthylester (KRASSUSKI, *C. r.* **146**, 237; Ж. **40**, 163, 171; *C.* **1908** II, 580).

Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Benzal-phenylhydrazin: BUSCH, RINCK, *B.* **38**, 1762.

Beispiele für die Einwirkung von organischen Siliciumverbindungen. Die Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Äthyl-propyl-phenyl-siliciumchlorid führt zu Methyl-äthyl-propyl-phenyl-monosilan $Si(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)(C_6H_5)$ (KIPPING, *Soc.* **91**, 221); analog verläuft die Reaktion mit Äthyl-propyl-benzyl-siliciumchlorid (K., *Soc.* **91**, 719, 729).

Beispiele für die Einwirkung von heterocyclischen Verbindungen mit cyclisch gebundenem Sauerstoff. Die Reaktion von Methylmagnesiumbromid mit asymm. Dimethyläthylenoxyd $(CH_3)_2C\underset{\llcorner O \lrcorner}{—}CH_2$ (Syst. No. 2362) führt (infolge von Isomerisation des Oxyds zu Isobutyraldehyd) zum Methyl-isopropyl-carbinol (HENRY, *C. r.* **145**, 21); aus symm. Dimethyläthylenoxyd wurde Dimethyl-äthyl-carbinol erhalten (H., *C. r.* **145**, 407), aus Trimethyläthylenoxyd Dimethyl-isopropyl-carbinol und Spuren von Pinakolinalkohol (H., *C. r.* **144**, 311; *C.* **1907** II, 445; *R.* **26**, 420, 432), aus Tetramethyläthylenoxyd Pentamethyläthylalkohol (H., *C.* **1907** II, 447; *R.* **26**, 437), aus Phenyläthylenoxyd (Syst. No. 2366) Methyl-benzyl-carbinol (TIFFENEAU, FOURNEAU, *C. r.* **146**, 699). Aus Epichlorhydrin (Syst. No. 2362) und Methylmagnesiumjodid wurde 3-Chlor-1-jod-propanol-(2) erhalten (KLING, *C. r.* **137**, 756; *Bl.* [3] **31**, 14; vgl. FOURNEAU, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **1**, 1228). — Butyrolacton (Syst. No. 2459) gibt mit Methylmagnesiumjodid 2-Methyl-pentandiol-(2.5) (HENRY, *C. r.* **143**, 1221). Die Reaktion zwischen Methyl-magnesiumbromid und Phthalid $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2\\CO\end{smallmatrix}>O$ (Syst. No. 2463), führt zum Dimethyl-[o-oxymethyl-phenyl]-carbinol $C_6H_4(CH_2\cdot OH)\cdot C(OH)(CH_3)_2$ bezw. dessen Anhydrid, dem Dimethylphthalan (Syst. No. 2366) (LUDWIG, *B.* **40**, 3060). Läßt man zu der Methylmagnesiumjodidlösung eine Lösung von

Cumarin (Syst. No. 2464) in Äther (ca. 1 Mol.-Gew. auf 2 Mol.-Gew. $CH_3 \cdot MgI$) unter Kühlung zutropfen, so erhält man Dimethylchromen $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH=CH\\ O—C(CH_3)_2\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 2367) (HOUBEN, *B.* **37**, 494); setzt man die Methylmagnesiumjodidlösung tropfenweise zu einer erwärmten Lösung von Cumarin in Benzol (1 Mol.-Gew. Cumarin auf $^1/_2$ Mol.-Gew. $CH_3 \cdot MgI$), so entsteht wahrscheinlich 2-Methyl-phenopyrylium-jodid $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH:CH\\ O(I):C \cdot CH_3\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 2385) (DECKER, v. FELLENBERG, *A.* **356**, 295, 300). — Aus Phthalsäureanhydrid und Methylmagnesiumjodid wurde Dimethylphthalid $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(CH_3)_2\\ CO\end{smallmatrix}>O$ (Syst. No. 2463) erhalten (BAUER, *B.* **37**, 735); ähnlich verläuft die Reaktion mit Tetrachlorphthalsäureanhydrid (B., *Ar.* **247**, 224), Camphersäureanhydrid (Syst. No. 2476) (KOMPPA, *B.* **41**, 1041; vgl. HOUBEN, HAHN, *B.* **41**, 1580, 1582) und dem Anhydrid der Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3) (K., HINTIKKA, *B.* **42**, 899).

Beispiele für die Einwirkung von heterocyclischen Verbindungen mit cyclisch gebundenem Stickstoff (auch solchen, die außer N cyclisch gebundenen O oder S enthalten). Die ätherische Lösung von Methylmagnesiumjodid liefert mit Pyridin die Verbindung $CH_3 \cdot MgI + O(C_2H_5)_2 + 2C_5H_5N$ (s. bei Pyridin, Syst. No. 3051), mit Chinolin entsteht die Verbindung $CH_3 \cdot MgI + O(C_2H_5)_2 + 2C_9H_7N$ (s. bei Chinolin, Syst. No. 3077) (ODDO, *R. A. L.* [5] **13** II, 101, 105; *G.* **34** II, 422, 427). Die Reaktion von Methylmagnesiumjodid mit Chinolinjodmethylat führt zu 1.2-Dimethyl-chinolin-dihydrid-(1.2) (FREUND, *B.* **37**, 4672; FR., RICHARD, *B.* **42**, 1102); analog verläuft die Reaktion mit Isochinolin-jodmethylat (FR., BODE, *B.* **42**, 1758) und mit Chinaldin-jodmethylat (FR., RI., *B.* **42**, 1102). Einw. von Methylmagnesiumjodid auf 2.3.3-Trimethyl-indolenin (Syst. No. 3072): PLANCHER, RAVENNA, *R. A. L.* [5] **15** II, 558. Additionelle Verbindungen aus Methylmagnesiumjodid und Acridinen: SENIER, AUSTIN, CLARKE, *Soc.* **87**, 1469. Acridin-jodmethylat liefert mit Methylmagnesiumjodid 9.10-Dimethyl-acridin-dihydrid-(9.10) (FR., BODE, *B.* **42**, 1756). — Dicarbonsäureimide (Succinimid, Phthalimid) reagieren mit 1 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid unter Entwicklung von 1 Mol.-Gew. Methan und Bildung von Verbindungen des Typus $R<\begin{smallmatrix}CO\\ CO\end{smallmatrix}>N \cdot MgI$; dies kann zur gasvolumetrischen Bestimmung solcher Imide dienen (ZEREWITINOW, *B.* **41**, 2238). Aus N-Äthyl-phthalimid und Methylmagnesiumbromid entsteht die Verbindung $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\ C(OH)(CH_3)\end{smallmatrix}>N \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 3239) (SACHS, LUDWIG, *B.* **37**, 387); analog reagiert N-Phenyl-phthalimid (BÉIS, *C. r.* **143**, 430). — Picolinsäureäthylester (Syst. No. 3249) gibt mit Methylmagnesiumjodid Dimethyl-α-pyridyl-carbinol (SOBECKI, *B.* **41**, 4103). — N-Phenyl-phenanthrophenazoniumbromid (Flavinduliniumbromid) (Syst. No. 3493) liefert C-Methyl-N-phenyl-phenanthrophenazin-dihydrid (Syst. No. 3492) (FR., RI., *B.* **42**, 1116). — Bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Vinylidenoxanilid $\begin{smallmatrix}OC \cdot N(C_6H_5)\\ OC \cdot N(C_6H_5)\end{smallmatrix}>C:CH_2$ (Syst. No. 3588) entsteht Diacetyl (TSCHUGAJEW, *B.* **40**, 186). — Einw. von Methylmagnesiumbromid auf Indigo (Syst. No. 3599): SACHS, KANTOROWICZ, *B.* **42**, 1565. — Methylmagnesiumjodid liefert mit Benzonitriloxyd $C_6H_5 \cdot C<\begin{smallmatrix}N\\ O\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 4195) Acetophenonoxim, Acetophenon und geringe Mengen Benzonitril (WIELAND, *B.* **40**, 1672). Aus Methylmagnesiumbromid und N-Methyl-saccharin (Syst. No. 4277) erhält man Dimethylphenylcarbinol-o-sulfonsäuremethylamid $CH_3 \cdot NH \cdot O_2S \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(CH_3)_2$ (Syst. No. 1552); analog verläuft die Reaktion mit N-Äthyl-saccharin (SACHS, v. WOLFF, LUDWIG, *B.* **37**, 3254, 3264). — Kotarnin (Syst. No. 4426) liefert mit Methylmagnesiumjodid α-Methyl-hydrokotarnin (Syst. No. 4425) (FREUND, *B.* **36**, 4258; **37**, 3334; FR., REITZ, *B.* **39**, 2219); analog reagiert Berberin (Syst. No. 4447) (FR., *B.* **37**, 3336; FR., BECK, *B.* **37**, 4673; MERCK, D. R. P. 179212; *C.* **1907** I, 435).

Individuelles Methylmagnesiumjodid $CH_3IMg = CH_3 \cdot MgI$. *B.* Aus Methyljodid und Magnesium in Benzol bei Gegenwart von etwas Dimethylanilin (TSCHELINZEW, *B.* **37**, 4538; *Ch. Z.* **30**, 379; vgl. SPENCER, CREWDSON, *Soc.* **93**, 1824). — Weiße Masse. Löslich in Äther, daraus in „individuellem" Zustand nicht regenerierbar.

Verbindung von Methylmagnesiumjodid mit Diäthyläther. S. darüber GRIGNARD, *A. ch.* [7] **24**, 441; vgl. BLAISE, *C. r.* **132**, 840; BAEYER, VILLIGER, *B.* **35**, 1202; TSCHELINZEW, *B.* **38**, 3664; **39**, 773.

Verbindung von Methylmagnesiumjodid mit Diisoamyläther $C_{11}H_{25}OIMg = CH_3 \cdot MgI + (C_5H_{11})_2O$. *B.* Durch Einw. von Methyljodid auf Magnesium in Diisoamyläther bei Gegenwart von etwas Jod (ZEREWITINOW, *B.* **41**, 2244). — Krystalle. An der Luft unbeständig.

2. Äthylmagnesiumhydroxyd $C_2H_6OMg = CH_3 \cdot CH_2 \cdot Mg \cdot OH$ bezw. seine Salze $CH_3 \cdot CH_2 \cdot Mg \cdot Ac$. *Darstellung* von Äthylmagnesiumhaloid-Lösungen analog der Darst. von Methylmagnesiumhaloid-Lösungen (S. 646).

Chemisches Verhalten. ☛ *Vgl. Vorbemerkung bei dem entsprechenden Abschnitt für die Methyl-Reihe,* S. 646.

Beispiele für die Einw. anorganischer Reagenzien. Die ätherische, mit Toluol versetzte Lösung von Äthylmagnesiumbromid erlangt, mit trocknem Sauerstoff bei niederer Temperatur behandelt, die Fähigkeit, aus einer schwach essigsauren KI-Lösung Jod frei zu machen (WUYTS, *C. r.* **148**, 930). — Die äther. Lösung von Äthylmagnesiumhaloid wird durch Wasser unter beträchtlicher Wärmeentwicklung und Entwicklung von Äthan zersetzt (TISSIER, GRIGNARD, *C. r.* **132**, 835; G., *A. ch.* [7] **24**, 441); ebenso erfolgt beim Einleiten von Ammoniak (MEUNIER, *C. r.* **136**, 758; *Bl.* [3] **29**, 314) oder beim Eintragen von trocknem Salmiak (HOUBEN, *B.* **38**, 3019) Äthan-Entwicklung. — Äthylmagnesiumjodid liefert mit Schwefel in Äther eine Masse, bei deren Zers. durch Wasser und Salzsäure Äthylmercaptan und Diäthyldisulfid erhalten werden (WUYTS, COSYNS, *Bl.* [3] **29**, 689). Beim Einleiten von Schwefeldioxyd in die äther. Lösung von Äthylmagnesiumhaloiden entsteht unter starker Wärmeentwicklung äthansulfinsaures Magnesium (ROSENHEIM, SINGER, *B.* **37**, 2152). Auch die Einw. von Sulfurylchlorid auf Äthylmagnesiumjodid führt zur Bildung von Äthansulfinsäure (B. ODDO, *R. A. L.* [5] **14** I, 174). — Bei der Reaktion zwischen Stickstoffdioxyd und Äthylmagnesiumjodid entsteht $\beta.\beta$-Diäthyl-hydroxylamin (WIELAND, *B.* **36**, 2316). — Überschüssige Äthylmagnesiumbromidlösung gibt mit Phosphortribromid Triathylphosphin (HIBBERT, *B.* **39**, 161). Einw. von überschüssigem Phosphortrichlorid auf Äthylmagnesiumhaloid: AUGER, BILLY, *C. r.* **139**, 598. Die Reaktion zwischen Äthylmagnesiumhaloid und Phosphoroxychlorid führt zu Triäthylphosphinoxyd (PICKARD, KENYON, *Soc.* **89**, 264). Reaktion von Äthylmagnesiumbromid mit überschüssigem Arsentrichlorid und Antimontrichlorid: AU., BI., *C. r.* **139**, 599. Bei der Einw. von Äthylmagnesiumjodid auf Antimonpentachlorid entsteht (neben anderen Produkten) Triäthylstibindichlorid (PFEIFFER, SCHNURMANN, *B.* **37**, 320). — Äthylmagnesiumbromid gibt mit Siliciumtetrachlorid ein Gemisch von Äthylsiliciumtrichlorid, Diäthylsiliciumdichlorid, Triäthylsiliciumchlorid, Siliciumtetraäthyl und nicht flüchtigen Produkten (KIPPING, *Soc.* **91**, 214; MARTIN, K., *Soc.* **95**, 305). Äthylmagnesiumbromid liefert mit Zinntetrabromid Zinntetraäthyl neben Triäthylzinnbromid (PFEIFFER, SCHNURMANN, *B.* **37**, 320). Die Einw. von Äthylmagnesiumjodid auf Bleichlorid führt zu Bleitetraäthyl (PFEIFFER, TRUSKIER, *B.* **37**, 1127). Aus Äthylmagnesiumchlorid und Thalliumtrichlorid entsteht Diäthylthalliumchlorid (MEYER, BERTHEIM, *B.* **37**, 2057). Die Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf Goldbromid führt zu Diäthylgoldbromid (POPE, GIBSON, *Soc.* **91**, 2063). — Einw. von Kohlendioxyd s. S. 652.

Beispiele für die Einwirkung von Kohlenwasserstoffen, ihren Halogen-, Nitro- und Azido-Substitutionsprodukten. Äthylmagnesiumbromid liefert beim Leiten von Acetylen durch die äther. Lösung Acetylendimagnesiumbromid $BrMgC \vdots CMgBr$ (Bd. I, S. 242) neben Äthan (JOZITSCH, Ж. **34**, 242; *Bl.* [3] **30**, 210; GAUTHIER, *A. ch.* [8] **16**, 335); mit Pentylacetylen $CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot C \vdots CH$ entsteht Önanthylidenmagnesiumbromid (vgl. Bd. I, S. 257, Zeile 2—5 v. o.) und Äthan, mit Phenylacetylen Phenylacetylenmagnesiumbromid und Äthan (J., Ж. **34**, 101; *Bl.* [3] **28**, 922). — Bei der Behandlung von Äthylmagnesiumjodid mit Triphenylchlormethan bilden sich 1.1.1-Triphenyl-propan, Triphenylmethan und Äthylen (GOMBERG, CONE, *B.* **39**, 1466, 2961). — Die Einw. von Äthylmagnesiumjodid auf Nitroäthan führt zu $\beta.\beta$-Diäthyl-hydroxylamin $(C_2H_5)_2N \cdot OH$ und β-Äthyl-β-sek.-butylhydroxylamin $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot N(OH) \cdot C_2H_5$ (BEWAD, *B.* **40**, 3080; Ж. **39**, 969; *C.* **1908** I, 115); analog liefert 1-Nitro-propan β-Äthyl-β-propyl-hydroxylamin und β-Äthyl-β-diäthylcarbin-hydroxylamin $(C_2H_5)_2CH \cdot N(OH) \cdot C_2H_5$ (B., *B.* **40**, 3077; Ж. **39**, 966; *C.* **1908** I, 115). Die Reaktion zwischen Äthylmagnesiumjodid und Nitrobenzol führt zu Äthylanilin (B. ODDO, *R. A. L.* [5] **13** II, 221; *G.* **34** II, 437). — Aus Äthylmagnesiumjodid und Diazobenzolimid $C_6H_5 \cdot N_3$ (Syst. No. 465) erhält man Äthyl-phenyl-triazen $C_6H_5 \cdot N:N \cdot NH \cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:N \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 2228) (DIMROTH, *B.* **38**, 680).

Beispiele für die Einwirkung von Alkoholen und Alkylestern anorganischer Säuren. Äthylmagnesiumhaloid gibt bei der Einw. von Alkoholen $R \cdot OH$ Äthan und krystallisierte Verbindungen $R \cdot O \cdot MgHlg$, welche mit Wasser die entsprechenden Alkohole zurückbilden (TISSIER, GRIGNARD, *C. r.* **132**, 836), mit Essigsäure-anhydrid (bezw. -chlorid) deren Acetate liefern (HOUBEN, D. R. P. 162863; *C.* **1905** II, 1060; *B.* **39**, 1737). — Bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Äthylmagnesiumbromid auf 1 Mol.-Gew. Glycerin-α-monochlorhydrin $CH_2Cl \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ erfolgt Bildung von Acetol $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$ (G., *C. r.* **141**,

45; *A. ch.* [8] **10**, 37; vgl. G., D. R. P. 164883; *C.* **1905** II, 1751). — Durch Einw. von Äthylmagnesiumjodid auf Isoamylnitrit erhält man β.β-Diäthyl-hydroxylamin (MOUREU, *C. r.* **132**, 838). Äthylmagnesiumhaloid gibt mit Borsäuretrimethylester „Äthylborsäuredimethylester" $C_2H_5 \cdot B(O \cdot CH_3)_2$, welcher schon bei der Zers. des Reaktionsproduktes mit angesäuertem Wasser zu „Äthylborsäure" verseift wird (KHOTINSKY, MELAMED, *B.* **42**, 3095).

Beispiele für die Einwirkung von Aldehyden. Die Reaktion zwischen Äthylmagnesiumbromid und polymerem Formaldehyd (Bd. I, S. 566) führt zu Propylalkohol (GRIGNARD, TISSIER, *C. r.* **134**, 108). Mit Methyl-äthyl-acetaldehyd erhält man Äthyl-sek.-butyl-carbinol (FOURNEAU, TIFFENEAU, *C. r.* **145**, 437); Önanthol gibt Äthyl-n-hexyl-carbinol $CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$, daneben entsteht auch prim. Heptylalkohol (HENRY, *C.* **1905** I, 1081; *R.* **24**, 193; GÉRARD, *C.* **1907** I, 1398; BAGARD, *Bl.* [4] **1**, 359). Bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf Chloral wird Äthylen entwickelt, und man erhält nach Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Eis β.β.β-Trichlor-äthylalkohol $CCl_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ und Trichlormethyl-äthyl-carbinol (?) (JOZITSCH, Ж. **36**, 444). Die Reaktion von Äthylmagnesiumhaloid mit Acrolein führt zu Vinyl-äthyl-carbinol (KOHLER, *Am.* **38**, 525); analog verläuft die Reaktion mit Crotonaldehyd (REIF, *B.* **39**, 1603; **41**, 2739), Tiglinaldehyd (ABELMANN, *B.* **40**, 4590) und Citronellal (GR., *C.* **1901** II, 623; *A. ch.* [7] **24**, 466). — Durch Einw. von Methylmagnesiumhaloid auf Benzaldehyd erhält man Äthyl-phenyl-carbinol (GR., *C.* **1901** II, 623; *A. ch.* [7] **24**, 466; KLAGES, *B.* **36**, 621; SCHORIGIN, *B.* **41**, 2721); man kann statt der äther. auch eine bei Gegenwart von etwas Dimethylanilin bereitete benzolische Lösung von Äthylmagnesiumjodid verwenden (TSCHELINZEW, *B.* **37**, 4539). Phenylpropiolaldehyd liefert mit Äthylmagnesiumbromid 1³-Oxy-1-[pentin-(1¹)-yl]-benzol $C_6H_5 \cdot C \colon C \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$ (BRACHIN, *Bl.* [3] **35**, 1172; KL., *B.* **39**, 2595). Die Reaktion zwischen Äthylmagnesiumjodid und o-Phthalaldehyd führt zu o-Bis-[α-oxy-propyl]-benzol (NELKEN, SIMONIS, *B.* **41**, 988).

Beispiele für die Einwirkung von Monoketonen. Die Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf Chloraceton liefert 1-Chlor-2-methyl-butanol-(2) $CH_2Cl \cdot C(OH)(CH_3) \cdot C_2H_5$ und 3-Methyl-hexanol-(4) $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$ (TIFFENEAU, *C. r.* **134**, 775; FOURNEAU, T., *C. r.* **145**, 437). Aus symm. Dichloraceton und Äthylmagnesiumbromid entsteht Bischlormethyl-äthyl-carbinol (BAYER & Co., D. R. P. 168941; *C.* **1906** I, 1471; HENRY, *C. r.* **142**, 132 Anm.). Aus Äthylmagnesiumjodid und Methyl-butyl-keton erhält man das Methyl-äthyl-butyl-carbinol (KONOWALOW, Ж. **34**, 28; *C.* **1902** I, 1271); analog verläuft die Reaktion mit Methyl-isobutyl-keton (CLARKE, *Am. Soc.* **30**, 1147). Die Einw. von 1 Mol.-Gew. Äthylmagnesiumbromid auf 1 Mol.-Gew. Äthylidenaceton führt zu Methyl-äthyl-propenyl-carbinol $CH_3 \cdot CH \colon CH \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (GRY, *Bl.* [4] **3**, 379); bei Anwendung von überschüssigem Äthylmagnesiumbromid erhält man daneben 3-Methyl-hexanon-(5) $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ (KOHLER, *Am.* **38**, 527; vgl. GRY). Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf Mesityloxyd: K., *Am.* **38**, 528. Aus 2-Methyl-hepten-(2)-on-(6) und Äthylmagnesiumjodid entsteht 2.6-Dimethyl-octen-(2)-ol-(6) $(CH_3)_2C \colon CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot C_2H_5$ (ENKLAAR, *R.* **27**, 415). — Äthylmagnesiumbromid liefert mit Methyl-cyclopropyl-keton Methyl-äthyl-cyclopropyl-carbinol (BRUYLANTS, *C.* **1909** I, 1860; *R.* **28**, 224). Die Reaktion zwischen Äthylmagnesiumjodid und Cyclohexanon führt zu 1-Äthyl-cyclohexanol-(1) (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **138**, 1321; *Bl.* [3] **33**, 75; *A. ch.* [8] **10**, 544); analog dem Cyclohexanon reagieren 1-Methyl-cyclohexanon-(2) (MURAT, *A. ch.* [8] **16**, 116), 1-Methyl-cyclohexanon-(3) (ZELINSKY, *B.* **34**, 2881), 1-Methyl-cyclohexanon-(4) (SA., MA., *C. r.* **142**, 439; *A. ch.* [8] **10**, 559) und Nopinon (Syst. No. 616) (WALLACH, *C.* **1907** II, 984; *A.* **357**, 59). Äthylmagnesiumjodid liefert mit Fenchon (Syst. No. 618) neben dem als normales Reaktionsprodukt entstehendem Carbinol auch Fenchylalkohol (Syst. No. 508) (KONOWALOW, MILLER, TIMTSCHENKO, Ж. **38**, 448; *C.* **1906** II, 312). Die Einw. von Äthylmagnesiumchlorid auf 2-Chlor-cyclohexanon-(1) führt zu 1-Äthyl-cyclohexanon-(2) (BOUVEAULT, CHEREAU, *C. r.* **142**, 1086). Aus Äthylmagnesiumjodid und α-Brom-campher (Syst. No. 618) erhält man neben Campher Dicampherpinakon (Syst. No. 560a) (MALMGREN, *B.* **36**, 2626). Äthylmagnesiumbromid liefert mit 1-Äthyl-cyclohexen-(1)-on-(3), wenn die Reaktion ohne Kühlung vor sich geht, 1.3-Diäthyl-cyclohexadien-(1.3) (?) (Syst. No. 457) (BLAISE, MAIRE, *Bl.* [4] **3**, 420). Die Reaktion zwischen Äthylmagnesiumjodid und 1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) führt zu 1-Methyl-1-dichlormethyl-4-äthyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4), welches beim Erwärmen zunächst unter Wasserabspaltung in 1-Methyl-1-dichlormethyl-4-äthyliden-cyclohexadien-(2.5) übergeht und sich dann in 1-Methyl-4-dichlorisopropyl-benzol $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CHCl_2$ umlagert (AUWERS, *B.* **38**, 1705; AU., HESSENLAND, *A.* **352**, 285). Äthylmagnesiumbromid liefert mit Carvon (Syst. No. 620) je nach den Versuchsbedingungen 1-Methyl-2-äthyl-4-methoäthenyl-cyclohexen-(6)-ol-(2) oder einen Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{18}$ (Syst. No. 470) (KLAGES, SOMMER, *B.* **39**, 2312; KL., *B.* **40**, 2360). Äthylmagnesiumjodid gibt mit Acetophenon in der Kälte Methyl-äthyl-phenyl-carbinol; erhitzt man das Reaktionsprodukt aus 1 Mol.-Gew. Acetophenon und 2 Mol.-Gew. $C_2H_5 \cdot MgI$ nach Verjagung des Äthers auf 100° und zersetzt dann mit säurehaltigem Wasser,

so erhält man Methopropenylbenzol $C_6H_5 \cdot C(CH_3):CH \cdot CH_3$; letzteres entsteht auch, wenn man das aus Äthylmagnesiumjodid und Acetophenon entstandene Reaktionsprodukt mit Ammoniak sättigt und dann wie gewöhnlich zersetzt (KL., *B.* **35**, 2641, 3507). Durch Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf ω-Chlor-acetophenon erhält man nach Erhitzen des Reaktionsproduktes infolge Umlagerung Äthyl-benzyl-keton (TIFF., *A. ch.* [8] **10**, 368). Äthylmagnesiumjodid liefert mit Propionylbenzol Diäthylphenylcarbinol $C_6H_5 \cdot C(OH)(C_2H_5)_2$ (KL., *B.* **36**, 3692), analog verläuft die Reaktion mit Benzylaceton (KL., *B.* **37**, 2317) und mit Isopropyl-phenyl-keton (KL., *B.* **37**, 1724). Behandelt man 1 Mol.-Gew. Acetopseudocumol $(CH_3)_3^{1.2.4}C_6H_2(CO \cdot CH_3)^5$ mit 2 Mol.-Gew. Äthylmagnesiumjodid, erhitzt das Reaktionsprodukt nach Entfernung des Äthers auf 100° und zersetzt dann mit Wasser, so erhält man die Verbindung $(CH_3)_3^{1.2.4}C_6H_2[C(CH_3):CH \cdot CH_3]^5$; Acetomesitylen liefert bei analoger Behandlung eine Additionsverbindung $C_{11}H_{14}O + C_2H_5 \cdot MgI + (C_2H_5)_2O$, welche nach dem Erhitzen auf 100° bei der Zersetzung mit Wasser Acetomesitylen zurückbildet (KL., *B.* **35**, 2635, 2645). Bei der Reaktion zwischen Äthylmagnesiumhaloid und Benzalaceton können erhalten werden: das Carbinol $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C(OH)(CH_3) \cdot C_2H_5$ (KL., *B.* **39**, 2593), 1-Phenyl-3-methyl-pentadien-(1.3) $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C(CH_3):CH \cdot CH_3$ (KL., *B.* **35**, 2652; **39**, 2593) und 4-Phenyl-hexanon-(2) $C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ (KOHLER, *Am.* **38**, 529). Äthylmagnesiumbromid liefert mit Phenyl-n-butyryl-acetylen $C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot CO \cdot C_3H_7$ das Carbinol $C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot C(OH)(C_2H_5) \cdot C_3H_7$ (BRACHIN, *Bl.* [3] **35**, 1178). Aus Äthylmagnesiumjodid und 1-Phenyl-cyclopenten-(1)-on-(3) wurde ein 1-Äthyl-3-phenyl-cyclopentadien erhalten (BORSCHE, MENZ, *B.* **41**, 209). Die Reaktion zwischen Äthylmagnesiumbromid und Benzalmenthon führt zu der Verbindung $\begin{matrix} CH_2 - CH(CH_3) - CH \cdot CH(C_2H_5) \cdot C_6H_5 \\ CH_2 \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CO \end{matrix}$ (BOEDTKER, *C. r.* **145**, 330); analog verläuft die Reaktion mit Benzalcampher (HALLER, BAUER, *C. r.* **142**, 974). Aus Äthylmagnesiumjodid und Benzophenon erhält man in der Kälte Äthyl-diphenylcarbinol (HELL, BAUER, *B.* **37**, 231; KL., HEILMANN, *B.* **37**, 1450); erwärmt man das aus 1 Mol.-Gew. Benzophenon mit 2 Mol.-Gew. Äthylmagnesiumjodid erhaltene Produkt nach Abdestillieren des Äthers auf 100° und zersetzt dann wie gewöhnlich, so erhält man $\alpha.\alpha$-Diphenyl-α-propylen (KL., *B.* **35**, 2648). Mit Desoxybenzoin wurde Äthyl-phenyl-benzylcarbinol erhalten (KL., HEIL., *B.* **37**, 1452). Äthylmagnesiumbromid gibt mit Benzal-acetophenon das Keton $C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ (KO., *Am.* **38**, 548); analog verläuft die Reaktion mit Äthyl-styryl-keton (KO., *Am.* **38**, 532), Isopropyl-styryl-keton (KO., *Am.* **38**, 535), Benzalpinakolin $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$ (KO., *Am.* **38**, 538), Methylbenzalacetophenon $C_6H_5 \cdot C(CH_3):CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (KO., *Am.* **38**, 557), 1.5-Diphenyl-hepten-(1)-on-(3) (KO., *Am.* **38**, 545) und 1.5-5.Triphenyl-penten-(1)-on-(3) (KO., *Am.* **38**, 547). Bei der Einw. von Äthylmagnesiumchlorid auf Fluorenon wird 9-Oxy-9-äthyl-fluoren erhalten (ULLMANN, v. WURSTEMBERGER, *B.* **38**, 4107; DAUFRESNE, *Bl.* [4] **1**, 1236). Die Einw. von überschüssigem Äthylmagnesiumbromid auf 1.3-Diphenyl-cyclohexen-(3)-on-(5) führt zu 1-Äthyl-1.3-diphenylcyclohexanon-(5) und 1-Äthyliden-3.5-diphenyl-cyclohexen-(2); wendet man äquivalente Mengen der Agenzien an, so erhält man statt des gesättigten Ketons eine Verbindung $C_{38}H_{38}O_2$ (KO., *Am.* **37**, 388). Äthylmagnesiumhaloid gibt mit Cinnamylidenacetophenon das Keton $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ (KO., *B.* **38**, 1203, 1207; vgl. BAUER, *B.* **38**, 690; BA., BREIT, *B.* **39**, 1916). Mit Dibenzalaceton entsteht als Hauptprodukt das Keton $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot C_6H_5$ (KO., *Am.* **38**, 542). Äthylmagnesiumbromid liefert mit Benzaldesoxybenzoin ein Gemisch der beiden stereoisomeren Diphenylvalerophenone $C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 657); dabei entsteht zunächst als Zwischenprodukt ein Gemisch von diastereoisomeren Oxyverbindungen $C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot C(C_6H_5):C(OH) \cdot C_6H_5$ (KO., *Am.* **36**, 184; **38**, 556). Mit Phenylbenzal-acetophenon $(C_6H_5)_2C:CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ wurden nur geringe Mengen Diphenylvalerophenon $(C_6H_5)_2C(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ neben viel ungesättigtem Produkt erhalten (KO., *Am.* **38**, 558).

Beispiele für die Einwirkung von Chinonen. Äthylmagnesiumbromid liefert mit Anthrachinon (Syst. No. 679) 9.10-Dioxy-9.10-diäthyl-anthracen-dihydrid-(9.10) und eine Verbindung $C_{18}H_{16}O$ (CLARKE, *B.* **41**, 935). Mit Phenanthrenchinon entsteht 9.10-Dioxy-9.10-diäthyl-phenanthren-dihydrid-(9.10) (ZINCKE, TROPP, *A.* **362**, 252).

Beispiele für die Einwirkung der funktionellen Derivate von Oxoverbindungen. Äthylmagnesiumjodid liefert mit Brommethyl-isoamyläther $C_5H_{11} \cdot O \cdot CH_2Br$ (Bd. I, S. 582) Propyl-isoamyl-äther $C_5H_{11} \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ (HAMONET, *Bl.* [4] **3**, 256). Aus Äthyldichloräthyl-äther $CH_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$ und Äthylmagnesiumbromid wurde der Äthyläther des 1-Chlor-butanols-(2) $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2Cl$ erhalten (HOUBEN, FÜHRER, *B.* **40**, 4994). — Bei der Reaktion zwischen Äthylmagnesiumjodid und Hydrobenzamid (Syst. No. 630) entstehen α-Phenyl-propylamin $C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot C_2H_5$ und $\alpha.\alpha'$-Diphenyl-dipropylamin $C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot C_6H_5$ (BUSCH, LEEFHELM, *J. pr.* [2] **77**, 7). Die Reaktion von Äthylmagnesiumbromid mit Benzalazin $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ führt zu Benzyl-benzal-hydrazin $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2070) (FRANZEN, DEIBEL, *B.* **38**, 2718).

Beispiele für die Einwirkung von Oxyaldehyden und ihren Derivaten. Aus Äthylmagnesiumjodid und Acetaldol erhält man Hexandiol-(2.4) neben geringen Mengen β-Butylenglykol (FRANKE, KOHN, *M.* **27**, 1111, 1112 Anm.); analog verläuft die Reaktion mit Acetpropion-aldol $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CHO$ (ABELMANN, *B.* **42**, 2504). Läßt man 1 Mol.-Gew. Äthylmagnesiumjodid auf 1 Mol.-Gew. Formisobutyraldol $HO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CHO$ reagieren, so erfolgt Kondensation des Formisobutyraldols zum Oxypivalinsäureester des 2.2-Dimethyl-propandiols-(1.3) $HO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2OH$ (FRANKE, KOHN, *M.* **25**, 866); bei Anwendung von überschüssigem Äthylmagnesiumjodid erhält man daneben noch 2.2-Dimethyl-pentandiol-(1.3) $HO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(OH)\cdot C_2H_5$ (F., Ko., *B.* **37**, 4731; *M.* **27**, 1104). — Die Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf o-Methoxy-benzaldehyd führt, wenn man die Zersetzung mit Eiswasser vornimmt, zu dem Carbinol $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 557) (HELL, HOFMANN, *B.* **38**, 1676); erhitzt man das Reaktionsprodukt aus Äthylmagnesiumjodid und o-Methoxy-benzaldehyd auf 100° und zersetzt dann mit verd. Schwefelsäure, so erhält man o-Anethol $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CH_3$ (HELL, BAUER, *B.* **36**, 1188). Ähnliche Resultate wurden mit o-Äthoxy-benzaldehyd und mit m-Äthoxy-benzaldehyd erhalten (KLAGES, *B.* **37**, 3988, 3990). Durch Behandeln von p-Oxy-benzaldehyd mit überschüssigem Äthylmagnesiumjodid, mehrstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade und nachfolgende Zers. mit verd. Schwefelsäure wurde p-Propenyl-phenol $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CH_3$ gewonnen (BÉHAL, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **3**, 303). Die Reaktion zwischen Äthylmagnesiumhaloid und p-Methoxy-benzaldehyd führt je nach den Versuchsbedingungen zum Carbinol $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot C_2H_5$, dem Äther $[CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(C_2H_5)]_2O$, p-Anethol oder dessen Polymerisationsprodukten (BÉ., T., *C. r.* **132**, 563; *Bl.* [4] **3**, 302, 305; HELL, Ho., *B.* **37**, 4188; **38**, 1679; KL., *B.* **38**, 913). Aus Piperonal und Äthylmagnesiumhaloid wurde das Carbinol $CH_2(O_2)C_6H_3\cdot CH(OH)\cdot C_2H_5$ hergestellt (MAMELI, *G.* **34** II, 409; *R. A. L.* [5] **13** II, 316). Äthylmagnesiumjodid und Asarylaldehyd $(CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CHO$ lieferten die Verbindung $(CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot C(:CH\cdot CH_3)\cdot CH(CH_2\cdot CH_3)\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$ (FABINYI, SZÉKI, *B.* **39**, 1220).

Beispiele für die Einwirkung von Oxyketonen und ihren Derivaten. Die Einw. von Äthylmagnesiumjodid auf Acetol führt zu α-Methyl-α-äthyl-äthylenglykol $(C_2H_5)(CH_3)C(OH)\cdot CH_2\cdot OH$ (KLING, *C. r.* **137**, 757; *Bl.* [3] **31**, 18; *A. ch.* [8] **5**, 500); analog erhält man mit Äthoxyaceton die Verbindung $(C_2H_5)(CH_3)\cdot C(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$ (SOMMELET, *A. ch.* [8] **9**, 528; *Bl.* [4] **1**, 392). — Mit Benzoylcarbinol erhält man Äthyl-phenyl-äthylenglykol $C_6H_5\cdot C(OH)(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot OH$ und das Oxyd $\begin{matrix} CH_2 & \cdot\, O\, \cdot & C(C_2H_5)\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot C(C_2H_5)\cdot O\cdot CH_2 \end{matrix}$ (Syst. No. 2676) (STOERMER, *B.* **39**, 2299). Äthylmagnesiumhaloide geben mit Benzoin das Glykol $C_6H_5\cdot C(OH)(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$ (ACREE, *Am.* **33**, 193; TIFFENEAU, DORLENCOURT, *A. ch.* [8] **16**, 256). Die Reaktion mit p-Methoxy-benzophenon führt zu Phenyl-p-anisyl-propylen $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CH_3$ (HELL, STOCKMAYER, *B.* **37**, 226). 2.5-Dimethoxy-benzophenon liefert das Carbinol $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot C(OH)(C_2H_5)\cdot C_6H_5$ (KAUFFMANN, GROMBACH, *B.* **38**, 797; *A.* **344**, 55).

Beispiele für die Einwirkung von Carbonsäuren. Die Einw. von Äthylmagnesiumjodid auf Ameisensäure führt zum Propionaldehyd (ZELINSKY, Ж. **36**, 195; *Ch. Z.* **28**, 304). Aus überschüssigem Äthylmagnesiumjodid und Kaliumacetat wurde Methyl-diäthyl-carbinol gewonnen (BAYER & Co., D. R. P. 166899; *C.* **1906** I, 720; vgl. SALKIND, BEBURISCHWILI, *B.* **42**, 4501); analog mit Benzoesäure oder benzoesaurem Natrium Diäthyl-phenyl-carbinol (BA. & Co., D. R. P. 166898, 166899; *C.* **1906** I, 720). Werden vollständig trockene Natriumsalze der Carbonsäuren mit der äquimolekularen Menge Alkylmagnesiumhaloid zur Reaktion gebracht, so können sich auch Ketone bilden; so ergab die Reaktion zwischen trocknem propionsaurem Natrium und Äthylmagnesiumbromid Diäthylketon (SALKIND, BEBURISCHWILI, *B.* **42**, 4502). Aus Äthylmagnesiumbromid und Phthalsäure erhält man Diäthylphthalid $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_2H_5)_2}{CO}>O$ und Propiophenon-o-carbonsäure (SIMONIS, ARAND, *B.* **42**, 3724).

Beispiele für die Einwirkung von Carbonsäureestern. Bei der Einw. von Äthylmagnesiumhaloid (2 Mol.-Gew.) auf Ameisensäureester (1 Mol.-Gew.) erhält man Diäthylcarbinol (TISSIER, GRIGNARD, *C. r.* **132**, 336; *A. ch.* [7] **24**, 474); wendet man aber auf 1 Mol. Äthylmagnesiumhaloid 3 Mol. Ameisensäureester an, so entsteht neben dem Diäthylcarbinol der Propionaldehyd (vgl. TSCHITSCHIBABIN, Ж. **35**, 1285; *B.* **37**, 186; GATTERMANN, MAFFEZZOLI, *B.* **36**, 4153; BAYER & Co., D. R. P. 157573; *C.* **1905** I, 309). Äthylmagnesiumbromid liefert mit Essigsäuremethylester Methyl-diäthyl-carbinol (HENRY, *R.* **26**, 94 Anm.); analog verläuft die Reaktion mit Chloressigsäureäthylester (SÜSSKIND, *B.* **39**, 225; DALEBROUX, WUYTS, *C.* **1906** II, 1179; FOURNEAU, TIFFENEAU, *C. r.* **145**, 438), β-Jod-propionsäure-äthylester (D., W., *C.* **1906** II, 1179), Buttersäureester, Isovaleriansäureester, n-Capronsäureester und Pelargonsäureester (MASSON, *C. r.* **132**, 484). Durch Einw.

von Äthylmagnesiumbromid auf die äquimolekulare Menge von Acetolacetat $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ erhält man das Monoacetat des Glykols $CH_3 \cdot C(OH)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot OH$ und Methyl-diäthyl-carbinol (KLING, *C. r.* **137**, 758; *Bl.* [3] **31**, 17; *A. ch.* [8] **5**, 483). Aus Äthylmagnesiumjodid und Methacrylsäure-äthylester entsteht Diäthyl-isopropenyl-carbinol $CH_2:C(CH_3) \cdot C(OH)(C_2H_5)_2$ (BLAISE, COURTOT, *C. r.* **140**. 372). Äthylmagnesiumbromid gibt mit Cyclopropancarbonsäure-äthylester Diäthyl-cyclopropyl-carbinol (BRUYLANTS, *C.* **1909** I, 1860; *R.* **28**, 219); analog verläuft die Reaktion mit Cyclobutancarbonsäure-äthylester (KISHNER, AMOSOW, Ж. **37**, 517; *C.* **1905** II, 816), Hexahydrobenzoesäure-äthylester (HELL, SCHAAL, *B.* **40**, 4166), Campholensäuremethylester (Syst. No. 894) (BÉHAL, *Bl.* [3] **31**, 463), Benzoesäureäthylester (KLAGES, *B.* **36**, 3692) und Phenylessigester (KLA., *B.* **37**, 1724). — Der Tetraäthylester der Halborthooxalsäure $(C_2H_5 \cdot O)_3C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ liefert bei Einw. von 5 Mol.-Gew. Äthylmagnesiumjodid 3-Äthyl-hexanol-(3)-on-(4) $C_2H_5 \cdot CO \cdot C(OH)(C_2H_5)_2$ (BLAISE, MAIRE, *A. ch.* [8] **15**, 564). Bei der Einw. äquimolekularer Mengen von Äthylmagnesiumjodid auf Malonsäurediäthylester entsteht zunächst die Verbindung $IMg \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$; mit überschüssigem Äthylmagnesiumjodid erhält man 3.5-Diäthyl-hepten-(2 oder 3)-ol-(5) (Bd. I, S. 453) (VALEUR, *C. r.* **132**, 834; MEUNIER, *C. r.* **137**, 716; *Bl.* [3] **29**, 1177). Bernsteinsäure-diäthylester liefert 3.6-Diäthyl-octandiol-(3.6) (V.). Mit Phthalsäurediäthylester erhält man Diäthylphthalid $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_2H_5)_2\\CO\end{matrix}>O$ (Syst. No. 2463) (SHIBATA, *Soc.* **95**, 1455).

Beispiele für die Einwirkung von Carbonsäurechloriden, Carbonsäureamiden und Carbonsäurenitrilen. Die Reaktion zwischen Äthoxalylchlorid $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot COCl$ und Äthylmagnesiumbromid führt zu Diäthylglykolsäureester $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(OH)(C_2H_5)_2$ bezw. dessen Oxalesterderivat $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (GRIGNARD, *Bl.* [3] **29**, 950). — Aus Äthylmagnesiumhaloid und Acetamid erhält man Methyl-äthyl-keton; analog verläuft die Reaktion mit Propionamid, Isovaleramid, Benzamid (BÉIS, *C. r.* **137**, 576). Äthylmagnesiumhaloide liefern mit Nitrilen $R \cdot CN$ Ketone $R \cdot CO \cdot C_2H_5$ (BLAISE, *C. r.* **132**, 39; **133**, 1217); so erhält man aus Äthylmagnesiumbromid und Cyclopropancarbonsäurenitril Äthyl-cyclopropyl-keton (BRUYLANTS, *C.* **1909 I**, 1859; *R.* **28**, 187), aus Äthylmagnesiumbromid und β-Campholensäurenitril das Keton $C_8H_{13} \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 619) (BÉHAL, *Bl.* [3] **31**, 465), aus Äthylmagnesiumjodid und Benzonitril Äthyl-phenyl-keton (BL., *C. r.* **133**, 1217). Analog führt die Reaktion mit Cyanessigester zum Propionylessigester (BL., *C. r.* **132**, 39, 978). Bei der Reaktion zwischen Äthylmagnesiumbromid und γ-Brombuttersäurenitril $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$ entstehen Äthyl-cyclopropyl-keton, Äthyl-n-amyl-keton und wahrscheinlich Äthyl-[γ-brom-propyl]-keton (BR., *C.* **1909 I**, 1860; *R.* **28**, 238). α-Phenyl-zimtsäurenitril $C_6H_5 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CN$ liefert mit Äthylmagnesiumbromid zwei stereoisomere Nitrile $C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ (KOHLER, *Am.* **35**, 391). Die Einw. von Dicyan auf Äthylmagnesiumjodid führt zu dem Diäthylketon $C_2H_5 \cdot CO \cdot C_2H_5$ (BLAISE, *C. r.* **132**, 40).

Beispiele für die Einwirkung von Oxycarbonsäuren und ihren Derivaten. Die Einw. von gasförmigem Kohlendioxyd auf Äthylmagnesiumbromid führt zur Propionsäure (HOUBEN, KESSELKAUL, *B.* **35**, 2521). Mit Kohlenoxysulfid erhält man Triäthylcarbinol und Thiopropionsäure $C_2H_5 \cdot CO \cdot SH$ (WEIGERT, *B.* **36**, 1009). Einw. von Magnesiumäthyljodid auf Orthokohlensäureester: TSCHITSCHIBABIN, Ж. **37**, 185; *B.* **38**, 565. Die Reaktion von 1 Mol.-Gew. Phosgen mit 3 Mol.-Gew. Äthylmagnesiumbromid führt zu Triäthylcarbinol (GRIGNARD, *C. r.* **136**, 816). Äthoxyessigsäureäthylester liefert mit 2 Mol.-Gew. Äthylmagnesiumbromid [Äthoxy-methyl]-diäthyl-carbinol $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(OH)(C_2H_5)_2$ (BÉHAL, SOMMELET, *Bl.* [3] **31**, 303; So., *A. ch.* [8] **9**, 525). Die Einw. von Äthylmagnesiumhaloid auf Methoxy- bezw. Äthoxyacetonitril führt zum Methyläther bezw. Äthyläther des α-Oxy-β-oxo-butans (BÉHAL, SOMMELET, *C. r.* **138**, 91; So., *A. ch.* [8] **9**, 518; *Bl.* [4] **1**, 387; GAUTHIER, *A. ch.* [8] **16**, 320). Die Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf Oxypivalinsäureäthylester $HO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ führt zum Glykol $HO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(OH)(C_2H_5)_2$ und dem Glykol $HO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$, welches durch die reduzierende Wirkung von $C_2H_5 \cdot MgBr$ auf das primär gebildete Keton $HO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ unter Entwicklung von Äthylen entstanden ist (LETELLIER, *C. r.* **146**, 344). Aus 3 Mol.-Gew. Äthylmagnesiumjodid und 1 Mol.-Gew. β-Äthoxy-crotonsäure-äthylester $CH_3 \cdot C(O \cdot C_2H_5):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ erhält man 3-Methyl-hepten-(3)-on-(5) $CH_3 \cdot C(C_2H_5):CH \cdot CO \cdot C_2H_5$ (BLAISE, MAIRE, *A. ch.* [8] **15**, 566). — Äthylmagnesiumbromid gibt mit Salicylsäure-methylester oder dessen Natriumsalz Diäthyl-[o-oxy-phenyl]-carbinol (MOUNIÉ, *Bl.* [3] **29**, 351; HÖRING, BAUM, D. R. P. 208886; *C.* **1909 I**, 1523); analog verläuft die Reaktion mit o-Methoxy-benzoesäure-methylester (MOUNIÉ, *Bl.* [3] **29**, 352). Aus Äthylmagnesiumjodid und Anissäure-äthylester wurden geringe Mengen der Verbindung $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(C_2H_5):CH \cdot CH_3$ erhalten (KLAGES, *B.* **37**, 3998). Äthylmagnesiumbromid gibt mit Hemipinsäure (Syst. No. 1163) zwei isomere Dimethoxydiäthylphthalide $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_2<\begin{matrix}C(C_2H_5)_2\\CO\end{matrix}>O$ und zwei isomere Dimethoxy-propiophenon-o-carbonsäuren $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(CO \cdot C_2H_5)(CO_2H)$ (SIMONIS, ARAND, *B.* **42**, 3727).

Beispiele für die Einwirkung von Oxocarbonsäuren und ihren Derivaten. Die Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf Mucochlorsäure und auf Mucobromsäure verläuft analog wie diejenige des Methylmagnesiumjodids (S. 652) (SIMONIS, MARBEN, MERMOD, *B.* **38**, 3984). Aus Äthylmagnesiumjodid und Phthalaldehydsäure erhält man Äthylphthalid $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CH(C_2H_5)}>O$ (ME., SI., *B.* **41**, 982); analog erhält man aus Opiansäure Dimethoxy-äthyl-phthalid (SI., MA., ME., *B.* **38**, 3983; ME., SI., *B.* **39**, 898). — Bei der Einw. von Acetessigester auf Äthylmagnesiumbromid wird Äthan entwickelt; nach dem Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser erhält man den Acetessigester zurück, teils frei, teils als Magnesiumverbindung (GRIGNARD, *A. ch.* [7] **27**, 565). Aus 3 Mol.-Gew. Äthylmagnesiumbromid und 1 Mol.-Gew. Lävulinsäure-äthylester erhält man 3-Methyl-6-äthyl-octandiol-(3.6) $CH_3\cdot C(OH)(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(C_2H_5)_2$; läßt man 1 Mol.-Gew. Äthylmagnesiumbromid auf 1 Mol.-Gew. Lävulinsäure-äthylester einwirken und unterwirft das in gewöhnlicher Weise isolierte Reaktionsprodukt der Destillation im Vakuum, so erhält man das Lacton $(CH_3)(C_2H_5)\overline{C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot O}$ (GRI., *C. r.* **135**, 629; *A. ch.* [7] **27**, 559). Benzoylameisensäure-äthylester liefert mit Äthylmagnesiumbromid den Äthyl-phenyl-glykolsäure-äthylester (GRI., *C. r.* **135**, 628; *A. ch.* [7] **27**, 557). Unterwirft man Benzoylameisensäure-l-menthyl-ester der Einw. des Äthylmagnesiumbromids, so erhält man nach Verseifung des Reaktionsproduktes ein Gemisch ungleicher Mengen von d- und l-Äthyl-phenyl-glykolsäure (MC KENZIE, *Soc.* **85**, 1257). Aus Mesoxalsäure-diäthylester und Äthylmagnesiumbromid wurde Oxydiäthylbrenztraubensäureäthylester $(C_2H_5)_2C(OH)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ erhalten (LEMAIRE, *C.* **1909** I, 1982; *R.* **29**, 37).

Beispiele für die Einwirkung von Aminen, Oxo-aminen, Amino-carbonsäuren, Azoverbindungen, Triazenen und den Derivaten dieser Verbindungen. Äthylmagnesiumjodid reagiert mit primären und sekundären Aminen unter Entwicklung von Äthan und Bildung von Magnesiumverbindungen, welche bei der Zers. mit Wasser die angewandten Amine zurückbilden (MEUNIER, *C. r.* **136**, 758; *Bl.* [3] **29**, 315; vgl. SUDBOROUGH, HIBBERT, *Soc.* **95**, 477). — Die Reaktion mit Benzal-methylamin $CH_3\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ führt zu α-Methylamino-α-phenyl-propan $CH_3\cdot NH\cdot CH(C_2H_5)\cdot C_6H_5$; analog verläuft die Reaktion mit Benzal-äthylamin (BUSCH, LEEFHELM, *J. pr.* [2] **77**, 22) und Benzalanilin (BUSCH, RINCK, *B.* **38**, 1764). — Äthylmagnesiumhaloide geben mit Senfölen N-substituierte Thiopropionamide $R\cdot NH\cdot CS\cdot C_2H_5$; so liefert Allylsenföl das Thiopropionsäure-allylamid $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot C_2H_5$, Phenylsenföl das Thiopropionanilid $C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot C_2H_5$ (F. SACHS, LÖVY, *B.* **36**, 585; **37**, 874). — Aus 2 Mol.-Gew. Äthylmagnesiumbromid und 1—2 Mol.-Gew. p-Dimethylamino-benzaldehyd erhält man Äthyl-[p-dimethylamino-phenyl]-carbinol $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot C_2H_5$; wendet man 4 Mol.-Gew. Äthylmagnesiumbromid auf 1 Mol.-Gew. Aldehyd an und erhitzt das Reaktionsprodukt, bevor man es mit verd. Schwefelsäure zersetzt, auf 100—120°, so erhält man γ-[p-Dimethylamino-phenyl]-pentan $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(C_2H_5)_2$ (F. SACHS, L. SACHS, *B.* **38**, 514, 522; SACHS, WEIGERT, *B.* **40**, 4361). Aus p-Dimethylamino-zimtaldehyd und Äthylmagnesiumbromid ließ sich α-[p-Dimethylamino-phenyl]-$\alpha.\gamma$-pentadien $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CH_3$ gewinnen (F. SACHS, WEIGERT, *B.* **40**, 4368). Dimethylaminoaceton liefert mit Äthylmagnesiumhaloid Methyl-dimethylaminomethyl-äthylcarbinol $(CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)\cdot C_2H_5$ (RIEDEL, D. R. P. 169819; *C.* **1906** I, 1586). Die Reaktion zwischen Äthylmagnesiumjodid und p-Dimethylamino-benzophenon führte zu α-Phenyl-α-[p-dimethylamino-phenyl]-α-propylen $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CH_3$ (BUSIGNIES, *C. r.* **149**, 349); analog verläuft die Reaktion mit MICHLERS Keton $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CO$ (FREUND, MAYER, *B.* **39**, 1118; B., *C. r.* **149**, 349). Die Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf Brillantgrün $(C_2H_5)_2N\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5):C_6H_4:NCl\cdot(C_2H_5)_2$ führt zu α-Phenyl-$\alpha.\alpha$-bis-[p-dimethylamino-phenyl]-propan $[(C_2H_5)_2N\cdot C_6H_4]_2C(C_6H_5)\cdot C_2H_5$ (FREUND, RICHARD, *B.* **42**, 1120). — Äthylmagnesiumbromid gibt mit Dimethylaminoessigsäure-äthylester Dimethylaminomethyl-diäthyl-carbinol (SÜSSKIND, *B.* **39**, 226); analog verläuft die Reaktion mit Diäthylaminoessigester (SÜSSKIND; PAAL, WEIDENKAFF, *B.* **39**, 811).

Äthylmagnesiumbromid reagiert mit Azobenzol unter Bildung von Butan und einer Magnesiumdoppelverbindung des Azobenzols, welche bei der Zers. mit Wasser Hydrazobenzol liefert (FRANZEN, DEIBEL, *B.* **38**, 2716). — Bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf Diazoaminobenzol wird Äthan entwickelt und es entsteht eine Magnesiumverbindung, welche bei der Zers. mit Wasser Diazoaminobenzol zurückbildet (MEUNIER, *C. r.* **136**, 759; *Bl.* [3] **29**, 315).

Beispiele für die Einwirkung von heterocyclischen Verbindungen mit cyclisch gebundenem Sauerstoff. Die äther. Lösung von Äthylmagnesiumbromid reagiert auf Äthylenoxyd zunächst unter Bildung eines Additionsproduktes, das bei der Zers. mit Wasser infolge der Einw. von Magnesiumbromid auf Äthylenoxyd Äthylenbromhydrin liefert (vgl. BLAISE, *C. r.* **134**, 552); destilliert man den Äther ab, so tritt eine lebhafte Reaktion ein,

und die Zers. mit Wasser führt nun zum n-Butylalkohol (GRIGNARD, *C. r.* **136**, 1260; *Bl.* [3] **29**, 944; HENRY, *C. r.* **145**, 155). Vom Propylenoxyd gelangt man in gleicher Weise zum Methyl-propyl-carbinol (H., *C. r.* **145**, 455), von α-Methyl-α-äthyl-äthylenoxyd zu Äthyl-sek.-butyl-carbinol $CH_3 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$ (FOURNEAU, TIFFENEAU, *C. r.* **145**, 438), vom Phenyl-äthylenoxyd zum Äthyl-benzyl-carbinol (TI., F., *C. r.* **146**, 699). Aus Äthylmagnesiumbromid und Epichlorhydrin erhält man 3-Chlor-1-brom-propanol-(2) (FOU., TI., *Bl.* [4] **1**, 1228; vgl. JOZITSCH, *Ж.* **34**, 97; **36**, 6). — Die Reaktion zwischen Äthylmagnesiumbromid und Phthalid führt zum Carbinol $HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(C_2H_5)_2$ (LUDWIG, *B.* **40**, 3063). Aus Äthylmagnesiumbromid und Cumarin (Syst. No. 2464) erhält man Diäthylchromen $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH:CH \\ O - C(C_2H_5)_2\end{smallmatrix}$ (HOUBEN, *B.* **37**, 495). — Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf Bernsteinsäureanhydrid: HOUBEN, HAHN, *B.* **41**, 1584. Aus Äthylmagnesiumjodid und Phthalsäureanhydrid erhält man Diäthylphthalid $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(C_2H_5)_2 \\ CO\end{smallmatrix}>O$ (BAUER, *B.* **37**, 735); aus Äthylmagnesiumbromid und Tetrachlorphthalsäureanhydrid wurde Monoäthyltetrachlorphthalid $C_6Cl_4<\begin{smallmatrix}CH(C_2H_5) \\ CO\end{smallmatrix}>O$ erhalten (BA., *Ar.* **247**, 223, 225). — Die Einw. von Äthylmagnesiumjodid auf Brenzschleimsäureäthylester führt zu Diäthyl-furyl-carbinol $\begin{smallmatrix}CH \cdot CH \\ CH \cdot O \cdot C \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot OH\end{smallmatrix}$ (HALE, MC NALLY, PATER, *Am.* **35**, 72).

Beispiele für die Einwirkung von heterocyclischen Verbindungen mit cyclisch gebundenem Stickstoff (auch solchen, die außer N cyclisch gebundenen O oder S enthalten). Äthylmagnesiumbromid liefert mit Chinolin die Verbindung $C_2H_5 \cdot MgBr + C_9H_7N$ (s. bei Chinolin, Syst. No. 3077) (F. SACHS, L. SACHS, *B.* **37**, 3091). Die Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf Chinolin-jodmethylat führt zu 1-Methyl-2-äthyl-chinolin-dihydrid-(1.2) (FREUND, RICHARD, *B.* **42**, 1107); analog verläuft die Reaktion mit Isochinolin-jodmethylat (FR., BODE, *B.* **42**, 1759) und mit Chinaldin-jodmethylat (FR., RI., *B.* **42**, 1110). Additionelle Verbindungen aus Äthylmagnesiumjodid und Acridinen: SENIER, AUSTIN, CLARKE, *Soc.* **87**, 1469. Die Reaktion zwischen Äthylmagnesiumbromid und Acridin-jodmethylat führt zu 10-Methyl-9-äthyl-acridin-dihydrid-(9.10) (FREUND, BODE, *B.* **42**, 1755). — Isobutyliden-phthalimidin bildet mit Äthylmagnesiumbromid eine Magnesiumverbindung, welche mit Wasser das Isobutyliden-phthalimidin regeneriert (BÉIS, *C. r.* **139**, 62). Mit Phthalimid erhält man Äthyliden-phthalimidin $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO \\ C(:CH \cdot CH_3)\end{smallmatrix}>NH$ (BÉIS, *C. r.* **138**, 987; **139**, 61). Mit N-Äthylphthalimid wurde die Verbindung $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO \\ C(OH)(C_2H_5)\end{smallmatrix}>N \cdot C_2H_5$ erhalten (SACHS, LUDWIG, *B.* **37**, 388); analog reagiert N-Phenyl-phthalimid (BÉIS, *C. r.* **143**, 430). — Nicotinsäureäthylester (Syst. No. 3249) liefert Diäthyl-β-pyridyl-carbinol (SOBECKI, *B.* **41**, 4104). — Bei der Reaktion von Äthylmagnesiumjodid mit 1.2.3-Triphenyl-chinoxaliniumbromid wird 2-Äthyl-1.2.3-triphenyl-chinoxalin-dihydrid-(1.2) $C_6H_4<\begin{smallmatrix}N = C \cdot C_6H_5 \\ N(C_6H_5) \cdot C(C_2H_5)(C_6H_5)\end{smallmatrix}$ erhalten (FR., RI., *B.* **42**, 1114). Analog gibt Äthylmagnesiumbromid mit N-Phenyl-phenanthrophenazoniumbromid (Flavinduliniumbromid) C-Äthyl-N-phenyl-phenanthrophenazin-dihydrid (FR., RI., *B.* **42**, 1115). Aus Äthylmagnesiumjodid und Cinchotoxin (Syst. No. 3571) entsteht die Verbindung $C_{25}H_{36}ON_2Mg_4I_4$ (Syst. No. 3793); welche bei der Zers. durch salzsäurehaltiges Wasser Äthylcinchotoxol $C_{21}H_{28}ON_2$ (Syst. No. 3512) liefert (COMANDUCCI, **1908 I**, 47; *C.* **1909 I**, 1487; **1909 II**, 38; *G.* **40 I**, 583, 596). Die Reaktion zwischen Äthylmagnesiumbromid und Vinylidenoxanilid $\begin{smallmatrix}OC \cdot N(C_6H_5) \\ OC \cdot N(C_6H_5)\end{smallmatrix}>C:CH_2$ führt zu Dipropionyl (TSCHUGAJEW, *B.* **40**, 186). — Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf Indigo (Syst. No. 3599): SACHS, KANTOROWICZ, *B.* **42**, 1569.

Äthylmagnesiumjodid liefert mit Benzonitriloxyd $C_6H_5 \cdot C<\begin{smallmatrix}N \\ O\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 4195) Propiophenonoxim und Propiophenon (WIELAND, *B.* **40**, 1673). Die Reaktionen mit N-Methylsaccharin (SACHS, v. WOLFF, LUDWIG, *B.* **37**, 3265), N-Äthyl-saccharin (S., LUDWIG, *B.* **37**, 389; S., W., L., *B.* **37**, 3254), Kotarnin (FREUND, *B.* **37**, 3334; F., REITZ, *B.* **39**, 2224), Berberin (F., MAYER, *B.* **40**, 2609; MERCK, D. R. P. 179212; *C.* **1907 I**, 435) verlaufen ebenso wie bei den Methylmagnesiumhaloiden (S. 655).

Verbindung von Äthylmagnesiumbromid mit Diäthyläther $C_6H_{15}OBrMg = CH_3 \cdot CH_2 \cdot MgBr + (C_2H_5)_2O$. *B.* Durch Behandeln von Magnesium mit Äthylbromid in

Gegenwart von Äther und Verjagen des Äthers im Wasserstoffstrom im Vakuum (BLAISE, *C. r.* **132**, 840; vgl. GRIGNARD, *A. ch.* [7] **24**, 442; TSCHELINZEW, *B.* **38**, 3664). — Gibt erst beim Erhitzen auf 145° im Vakuum den Äther ab (B.). Bei 200—300° erfolgt heftige Zersetzung unter Entwicklung eines Gases, welches C_2H_4 und C_2H_6 enthält (G., *A. ch.* [7] **24**, 444).

Individuelles Äthylmagnesiumjodid $C_2H_5IMg = CH_3 \cdot CH_2 \cdot MgI$. *B.* Aus Äthyljodid und Magnesium in Benzol bei Gegenwart von etwas Dimethylanilin (TSCHELINZEW, *Ch. Z.* **30**, 378). Wärmetönung für die Bildung aus den Elementen: TSCH., *B.* **39**, 1687. Wärmetönung bei der Bildung aus Äthyljodid mit Magnesium: TSCH., *B.* **39**, 1690. — Weiße Masse. Löslich in Äther, daraus in „individuellem" Zustand nicht regenerierbar (TSCH.). Wärmetönung der Zers. mit Wasser: TSCH., *B.* **39**, 1684. Thermochemische Untersuchung der Reaktion: $C_2H_5 \cdot MgI + 2(C_2H_5)_2O$: TSCH., *B.* **38**, 3670; vgl. **39**, 779. Wärmetönung bei der Zers. verschiedener Ätherate durch Wasser: TSCH., *B.* **39**, 1677; *C. r.* **144**, 88, 704.

Verbindungen von Äthylmagnesiumjodid mit Diäthyläther. $C_6H_{15}OIMg = CH_3 \cdot CH_2 \cdot MgI + (C_2H_5)_2O$. *B.* Beim Erwärmen der äther. Äthylmagnesiumjodidlösung im Wasserstoffstrom auf 45° unter einem Druck von 15 mm (BLAISE, *C. r.* **132**, 840; vgl. TSCHELINZEW, *B.* **38**, 3664). — Amorphe weiße Masse. Der Äther wird erst durch Erhitzen auf 100—125° im Vakuum teilweise abgespalten. — $C_{10}H_{25}O_2IMg = CH_3 \cdot CH_2 \cdot MgI + 2(C_2H_5)_2O$. *B.* Ist in den Lösungen vorhanden, die aus individuellem Äthylmagnesiumjodid im indifferenten Lösungsmittel (Benzol) mit überschüssigem Äther hergestellt worden sind, was auf thermischem Wege bewiesen wurde (TSCHELINZEW, *B.* **39**, 1675, 1677). Ist auch in den aus Äthyljodid, Magnesium und überschüssigem Äther auf gewöhnlichem Wege hergestellten Lösungen enthalten, was auf thermischem Wege bewiesen wurde (TSCH., *B.* **39**, 1679). Thermochemische Untersuchung der Reaktion: $C_2H_5 \cdot MgI + 2(C_2H_5)_2O$: TSCH., *B.* **38**, 3670; vgl. **39**, 779. — Wärmetönung bei der Zers. mit Wasser: TSCH., *B.* **39**, 1677.

[β-Brom-äthyl]-magnesiumbromid $C_2H_4Br_2Mg = CH_2Br \cdot CH_2 \cdot MgBr$. — Verbindung mit Diäthyläther $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot MgBr + (C_2H_5)_2O$. *B.* Aus Äthylenbromid und Magnesium in absol. trocknem Äther bei Gegenwart von etwas Oxalester (AHRENS, STAPLER, *B.* **38**, 3260 vgl. A., ST., *B.* **38**, 1297; BISCHOFF, *B.* **38**, 2078). Durchsichtige Krystalle (A., ST.). Zersetzt sich mit Wasser unter Entwicklung von Äthylen und Abscheidung von Äther (A., ST.; vgl. dazu BLAISE, *Bl.* [3] **35**, 92). Vereinigt sich mit Benzaldehyd zu einer Verbindung $C_{13}H_{20}O_2Br_2Mg$ (s. bei Benzaldehyd, Syst. No. 622), die bei der Einw. von Wasser unter Äthylenentwicklung den Aldehyd und Äther regeneriert; analog verläuft die Reaktion mit p-Toluylaldehyd und Piperonal (A., ST., *B.* **38**, 1297, 3263, 3264; vgl. dazu BLAISE, *Bl.* [3] **35**, 92).

3. Alkylmagnesiumhydroxyde C_3H_8OMg.

Die Herstellung der Alkylmagnesiumhaloide $C_3H_7 \cdot MgAc$, $C_4H_9 \cdot MgAc$ usw. und ihre chemischen Umwandlungen sind im allgemeinen denjenigen der beiden niederen Homologen analog. Deshalb wird für einige der im folgenden behandelten Alkylmagnesiumverbindungen nur eine Aufzählung mit ihnen zur Reaktion gebrachter Verbindungen nebst zugehörigen Literaturangaben gegeben.

1. ***Propylmagnesiumhydroxyd*** $C_3H_8OMg = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Mg \cdot OH$ ***bezw. seine Salze*** $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Mg \cdot Ac$. Durch Eintragen von Jod in die äther. Lösung von Propylmagnesiumbromid entsteht Propyljodid (BODROUX, *C. r.* **135**, 1350). Reaktion von Propylmagnesiumhaloid mit SO_2: ROSENHEIM, SINGER, *B.* **37**, 2153; mit Phosphoroxychlorid: PICKARD, KENYON, *Soc.* **89**, 264; mit Siliciumtetrachlorid: MELZER, *B.* **41**, 3390; mit Triphenylmethylchlorid: GOMBERG, CONE, *B.* **39**, 2963; mit Nitroäthan: BEWAD, *B.* **40**, 3075; *Ж.* **39**, 963; mit Isopropylnitrit: BEWAD, *B.* **40**, 3073; *Ж.* **39**, 960; mit Borsäurealkylestern: KHOTINSKY, MELAMED, *B.* **42**, 3096; mit polymerem Formaldehyd: GRIGNARD, TISSIER, *C. r.* **134**, 108; DUPONT, *C. r.* **148**, 1523; desgleichen in Gegenwart von $ZnCl_2$: MALENGREAU, *C.* **1907** I, 1399; mit Isobutyraldehyd und mit Isovaleraldehyd: MUSET, *C.* **1907** I, 1313; mit Crotonaldehyd: REIF, *B.* **39**, 1604; mit Benzaldehyd: GRIGNARD, *C.* **1901** II, 623; *A. ch.* [7] **24**, 466; KLAGES, *B.* **37**, 2312; mit Hydrobenzamid: BUSCH, LEEFHELM, *J. pr.* [2] **77**, 11; mit Phenyl-propiolaldehyd: BRACHIN, *Bl.* [3] **35**, 1172; mit Chloraceton: FOURNEAU, *C. r.* **138**, 767; RIEDEL, D. R. P. 169746; *C.* **1906** I, 1584; mit 2-Methyl-pentanon-(4): BODROUX, TABOURY, *C. r.* **148**, 1676; *Bl.* [4] **5**, 813; mit Dipropylketon: KONOWALOW, *Ж.* **34**, 29; *C.* **1902** I, 1271; mit Cyclohexanon: SABATIER, MAILHE, *C. r.* **138**, 1322; **141**, 300; *Bl.* [3] **33**, 75; *A. ch.* [8] **10**, 544; mit 1-Methyl-cyclohexanon-(2): MURAT, *A. ch.* [8] **16**, 117; mit 1-Methyl-cyclohexanon-(3): ZELINSKY, *B.* **34**, 2881; mit 1-Methyl-cyclohexanon-(4): SA., MA., *A. ch.* [8] **10**, 560; mit Nopinon: WALLACH, *A.* **357**, 63; mit Carvon: KLAGES, *B.* **40**, 2369; mit Acetophenon: KLAGES, *B.* **35**, 2643; mit Isobutyrylbenzol: KL., *B.* **37**, 1726; mit Benzophenon: KL., HEILMANN, *B.* **37**, 1451; mit Phenanthrenchinon: ZINCKE, TROPP, *A.* **362**, 254; mit Äthoxyaceton und α-Äthoxy-β-oxo-butan: SOMMELET, *A. ch.* [8] **9**, 530; *Bl.* [4] **1**,

393; mit Acet-propion-aldol: ABELMANN, *B.* **42**, 2504; mit m- und mit p-Methoxy-benzaldehyd: KLAGES, *B.* **37**, 3998, 3999; mit o-Äthoxy-benzaldehyd: KL., *B.* **37**, 4000; mit Asarylaldehyd: SZÉKI, *C.* **1909** II, 1330; mit Ameisensäure: ZELINSKY, Ж. **36**, 195; *Ch. Z.* **28**, 304; HOUBEN, *Ch. Z.* **29**, 667; *C.* **1905** II, 765; mit Orthoameisensäuretriäthylester: TSCHITSCHIBABIN, Ж. **35**, 1285; *B.* **37**, 188; BODROUX, *C. r.* **138**, 701; mit Phthalsäure: SIMONIS, ARAND, *B.* **42**, 3726; mit Cyanessigester: BLAISE, *C. r.* **132**, 979; mit Phosgen: GRIGNARD, *C. r.* **136**, 816; mit Äthoxyessigsäureäthylester: BÉHAL, SOMMELET, *Bl.* [3] **31**, 303; So., *A. ch.* [8] **9**, 526; mit Methoxyacetonitril: GAUTHIER, *A. ch.* [8] **16**, 321; mit Äthoxyacetonitril: SOMMELET, *A. ch.* [8] **9**, 519; GAU., *A. ch.* [8] **16**, 320; mit Opiansäure: MERMOD, SIMONIS, *B.* **39**, 899; mit Benzoylameisensäure-l-menthylester: MC KENZIE, *Soc.* **89**, 371; mit Benzalanilin: BUSCH, RINCK, *B.* **38**, 1765; mit Phenylsenföl: SACHS, LÖVY, *B.* **36**, 588; mit p-Dimethylamino-benzaldehyd: SACHS, WEIGERT, *B.* **40**, 4362; S., MICHAELIS, *B.* **39**, 2164; mit Brillantgrün (Syst. No. 1865): FREUND, RICHARD, *B.* **42**, 1121; mit Äthyl-phenyl-siliciumdichlorid: KIPPING, *Soc.* **91**, 218; mit Äthyl-benzyl-siliciumdichlorid: KI., *Soc.* **91**, 722; mit Furfurol: JOLKVER, *Ж.* **28**, 439; mit Phthalsäureanhydrid: BAUER, *Ar.* **247**, 223; mit Indigo: SACHS, KANTOROWICZ, *B.* **42**, 1570; mit Kotarnin: FREUND, REITZ, *B.* **39**, 2227; mit Berberin: FREUND, MAYER, *B.* **40**, 2611.

Individuelles Propylmagnesiumjodid $C_3H_7IMg = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot MgI$. *Darst.* Aus Propyljodid und Magnesium in Benzol, bei Gegenwart von etwas Dimethylanilin unter Kühlung (TSCHELINZEW, *Ch. Z.* **30**, 378). Wärmetönung für die Bildung aus den Elementen: TSCH., *B.* **39**, 1687. — Weiße Masse. Wärmetönung bei der Addition verschiedener Dialkyläther: TSCH., *B.* **38**, 3670; **39**, 776, 779; *C. r.* **143**, 1237. Wärmetönung bei der Komplexbildung mit tertiären Aminen: TSCH., *B.* **40**, 1491. Verdrängung der Äthermoleküle in den Komplexverbindungen $C_3H_7Mg \cdot I + 2R_2O$ durch andere Äthermoleküle: TSCH., *B.* **41**, 648. Umwandlung der Monoätherkomplexverbindungen $C_3H_7 \cdot MgI + R_2O$ in Amin-Äther-Komplexverbindungen $C_3H_7 \cdot MgI + R_3N + R_2O$: TSCH., *B.* **41**, 654. Verdrängung des Amins in den Komplexverbindungen $C_3H_7 \cdot MgI + R_3N$ durch ein anderes Amin: TSCH., *B.* **41**, 649. Umwandlung der Komplexverbindungen $C_3H_7 \cdot MgI + R_3N$ in Amin-Äther-Komplexverbindungen $C_3H_7 \cdot MgI + R_3N + R_2O$ und in Di-Äther-Komplexverbindungen $C_3H_7 \cdot MgI + 2R_2O$: TSCH., *B.* **41**, 650. Wärmetönung bei der Zers. des individuellen Propylmagnesiumjodids mit Wasser: TSCH., *B.* **39**, 1684. Wärmetönung bei der Zers. des Ätherats $C_3H_7 \cdot MgI + (C_2H_5)_2O$ durch Wasser: TSCH., *C. r.* **144**, 88.

Verbindung von Propylmagnesiumjodid mit Diäthyläther $C_{11}H_{27}O_2IMg = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot MgI + 2(C_2H_5)_2O$. *B.* Aus äquivalenten Mengen Propyljodid, Magnesium und überschüssigem Äther im Wasserstoffstrom; den überschüssigen Äther destilliert man bei 40—60° im Wasserstoffstrom ab (TSCHELINZEW, Ж. **38**, 583; *C.* **1906** II, 1483; *B.* **39**, 776). Ist auch in den Lösungen enthalten, die aus individuellem Propylmagnesiumjodid in Benzol oder Benzin mit überschüssigem Äther dargestellt worden sind, was auf thermischem Wege bewiesen wurde (TSCH., *B.* **39**, 1675, 1678). Thermochemische Untersuchung der Reaktion $C_3H_7 \cdot MgI + 2(C_2H_5)_2O$: TSCH., *B.* **38**, 3670; *B.* **39**, 776, 779. — Wärmetönung der Zers. mit Wasser: TSCH., *B.* **39**, 1678; *C. r.* **144**, 88.

2. ***Isopropylmagnesiumhydroxyd*** $C_3H_8OMg = (CH_3)_2CH \cdot Mg \cdot OH$ bezw. seine Salze $(CH_3)_2CH \cdot Mg \cdot Ac$.

Isopropylmagnesiumhaloide reagieren im allgemeinen analog den niederen Homologen. Vgl. die Bemerkung auf S. 663. Reaktion mit Triphenylmethylchlorid: GOMBERG, CONE, *B.* **39**, 2964; mit Crotonaldehyd: REIF, *B.* **41**, 2739; mit Benzaldehyd: GRIGNARD, *C.* **1901** II, 623; *A. ch.* [7] **24**, 467; mit Aceton: DELACRE, *C.* **1906** I, 1234; *Bl.* [3] **35**, 812; mit Cyclohexanon: SABATIER, MAILHE, *C. r.* **141**, 300; mit α-Chlor-cyclohexanon: BOUVEAULT, CHEREAU, *C. r.* **142**, 1087; mit 1-Methyl-cyclohexanon-(3): ZELINSKY, *B.* **34**, 2881; PERKIN, TATTERSALL, *Soc.* **87**, 1088; mit 1-Methyl-cyclohexanon-(4): PERKIN, *C.* **1906** I, 237; SABATIER, MAILHE, *A. ch.* [8] **10**, 561; mit Sabinaketon: WALLACH, *A.* **362**, 283; mit p-Dimethylamino-benzaldehyd: SACHS, WEIGERT, *B.* **40**, 4365; mit Cyclopropancarbonsäurenitril: BRUYLANTS, *C.* **1909** I, 1859; *R.* **28**, 190; mit α-Cyan-zimtsäureäthylester: KOHLER, REIMER, *Am.* **33**, 351; mit Phthalid: LUDWIG, *B.* **40**, 3064; mit Cumarin: HOUBEN, *B.* **37**, 496; mit Phthalsäureanhydrid: BAUER, *Ar.* **247**, 224; mit Opiansäure: MERMOD, SIMONIS, *B.* **39**, 899; mit Acridin-jodmethylat: FREUND, BODE, *B.* **42**, 1756; mit N-Methyl- und N-Äthyl-saccharin: SACHS, v. WOLFF, LUDWIG, *B.* **37**, 3261, 3267; mit Kotarnin: FREUND, REITZ, *B.* **39**, 2227.

4. Alkylmagnesiumhydroxyde $C_4H_{10}OMg$.

1. ***Butylmagnesiumhydroxyd*** $C_4H_{10}OMg = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Mg \cdot OH$ bezw. seine Salze $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Mg \cdot Ac$.

Butylmagnesiumhaloide reagieren im allgemeinen analog den niederen Homologen. Vgl. die Bemerkung auf S. 663. Reaktion mit polymerem Formaldehyd: FOURNIER, *Bl.* [3] **35**, 623; mit Isobutyraldehyd: MUSET, *C.* **1907** I, 1313; mit n-Valeraldehyd: MU., *C.* **1907** I, 1398; mit Isovaleraldehyd: MALENGREAU, *C.* **1907** I, 1399; mit Ameisensäureäthylester: MA., *C.* **1907** I, 1398.

2. ***Sek. Butylmagnesiumhydroxyd*** $C_4H_{10}OMg = C_2H_5\cdot CH(Mg\cdot OH)\cdot CH_3$. Reaktion von sek. Butylmagnesiumbromid mit polymerem Formaldehyd: FREUNDLER, DAMOND, *C. r.* **141**, 830; *Bl.* [3] **35**, 110.

3. ***Isobutylmagnesiumhydroxyd*** $C_4H_{10}OMg = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot Mg\cdot OH$ bezw. seine Salze $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot Mg\cdot Ac$. Isobutylmagnesiumchlorid gibt mit Diäthyl-disulfid $C_2H_5\cdot S\cdot S\cdot C_2H_5$ Äthylmercaptan und Äthyl-isobutyl-sulfid $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot S\cdot C_2H_5$ (WUYTS, *Bl.* [3] **35**, 168). Reaktion von Isobutylmagnesiumhaloid mit Borsäurealkylestern: KHOTINSKY, MELAMED, *B.* **42**, 3096. — Reaktion mit polymerem Formaldehyd: RAINER, *M.* **25**, 1036; FOURNIER, *Bl.* [3] **35**, 623; mit Isovaleraldehyd: GRIGNARD, *C.* **1901** II, 622; *A. ch.* [7] **24**, 464; mit Crotonaldehyd: REIF, *B.* **41**, 2739; mit Benzaldehyd: G., *C.* **1901** II, 623; *A. ch.* [7] **24**, 467; KLAGES, *B.* **37**, 2316; TIFFENEAU, *A. ch.* [8] **10**, 354; mit Phenyl-propiolaldehyd: BRACHIN, *Bl.* [3] **35**, 1173. Isobutylmagnesiumbromid liefert mit Aceton neben dem Carbinol $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ ziemlich große Mengen Isopropylalkohol und Isobutylen (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **141**, 300; KONOWALOW, Ж. **37**, 911; *C.* **1906** I, 330). Reaktion mit Chloraceton: RIEDEL, D. R. P. 169746; *C.* **1906** I, 1584; mit 2-Methyl-pentanon-(4): BODROUX, TABOURY, *C. r.* **148**, 1676; *Bl.* [4] **5**, 813; mit Äthylidenaceton: GRY, *Bl.* [4] **3**, 380. Aus Isobutylmagnesiumbromid und Cyclohexanon erhält man neben geringen Mengen 1-Isobutyl-cyclohexanol-(1) viel Cyclohexanol und Isobutylen (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **138**, 1322; **141**, 299; *Bl.* [3] **33**, 75; *A. ch.* [8] **10**, 545). Analog reagieren 1-Methyl-cyclohexanon-(2) (MURAT, *A. ch.* [8] **16**, 118) und 1-Methyl-cyclohexanon-(4) (S., M.). Reaktion mit Acetophenon: KLAGES, *B.* **37**, 2307; mit Chlordimethyläther: HAMONET, *Bl.* [4] **3**, 257; mit asymm. Dichloräther $CH_2Cl\cdot CHCl\cdot O\cdot C_2H_5$: HOUBEN, FÜHRER, *B.* **40**, 4995; mit Asarylaldehyd: SZÉKI, *C.* **1909** II, 1330; mit α-Äthoxy-β-oxo-butan: SOMMELET, *A. ch.* [8] **9**, 531; *Bl.* [4] **1**, 393. — Reaktion mit Ameisensäure: ZELINSKY, Ж. **36**, 195; *Ch. Z.* **28**, 304; mit Ameisensäureäthylester: GRIGNARD, *C. r.* **132**, 337; *C.* **1901** II, 623; *A. ch.* [7] **24**, 475; GATTERMANN, MAFFEZZOLI, *B.* **36**, 4153; mit Orthoameisensäuretriäthylester: BODROUX, *C. r.* **138**, 701. Die Reaktion zwischen Isobutyl-magnesiumchlorid und disubstituiertem Formamid (Formyl-piperidin) führt zum Isovaleraldehyd (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **31**, 1319, 1322, 1326). Isobutylmagnesiumbromid gibt mit trocknem essigsaurem Natrium das Methylisobutylketon (SALKIND, BEBURISCHWILI, *B.* **42**, 4502). Isobutylmagnesiumbromid liefert bei der Einw. auf Benzoesäuremethylester oder Benzoylchlorid Isobutyl-phenyl-carbinol (SCHORIGIN, *B.* **40**, 3117). Reaktion mit Kohlendioxyd: GRIGNARD, *A. ch.* [7] **24**, 455. Reaktion mit Äthoxyessigsäureäthylester: BÉHAL, SOMMELET, *Bl.* [3] **31**, 301, 303; mit Äthoxyacetonitril: So., *A. ch.* [8] **9**, 520. Reaktion mit dem l-Menthylester oder l-Bornylester der Benzoylameisensäure: MC KENZIE, *Soc.* **89**, 371, 376. — Reaktion mit Phenylsenföl: SACHS, LÖVY, *B.* **36**, 588; mit p-Dimethylamino-benzaldehyd: SACHS, WEIGERT, *B.* **40**, 4364; SA., MICHAELIS, *B.* **39**, 2165; mit Acridinen: SENIER, AUSTIN, CLARKE, *Soc.* **87**, 1472, 1473; mit Phthalimid: BÉIS, *C. r.* **138**, 988; mit Indigo: SA., KANTOROWICZ, *B.* **42**, 1570; mit Kotarnin: FREUND, REITZ, *B.* **39**, 2228.

Individuelles Isobutylmagnesiumjodid $C_4H_9IMg = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot MgI$. *Darst.* Aus Isobutyljodid und Magnesium in Benzol bei Gegenwart von Dimethylanilin (TSCHELINZEW, *Ch. Z.* **30**, 378). Wärmetönung für die Bildung aus den Elementen: TSCH., *B.* **39**, 1687. — Weiße Masse. Wärmetönung der Zers. mit Wasser: TSCH., *B.* **39**, 1684. Wärmetönung bei der Zers. der Ätherate $C_4H_9\cdot MgI + (C_2H_5)_2O$ und $C_4H_9\cdot MgI + 2(C_2H_5)_2O$ durch Wasser: TSCH., *C. r.* **144**, 88; *B.* **39**, 1678. — Verbindung von Isobutylmagnesiumjodid mit Diäthyläther $C_{12}H_{29}O_2IMg = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot MgI + 2(C_2H_5)_2O$. *B.* Ist in den Lösungen vorhanden, die aus individuellem Isobutylmagnesiumjodid in Benzol oder Benzin mit überschüssigem Äther hergestellt worden sind, was auf thermischem Wege bewiesen wurde (TSCHELINZEW, *B.* **39**, 1675, 1678). Ist auch in den aus Isobutyljodid, Magnesium und überschüssigem Äther auf gewöhnlichem Wege hergestellten Lösungen enthalten, was auf thermischem Wege bewiesen wurde (TSCH., *B.* **39**, 1679, 1680). Thermochemische Untersuchung der Reaktion $C_4H_9\cdot MgI + 2(C_2H_5)_2O$: TSCH., *B.* **38**, 3670; vgl. TSCH., *B.* **39**, 779. — Wärmetönung bei der Zers. mit Wasser: TSCH., *B.* **39**, 1678.

4. ***Tert. Butylmagnesiumhydroxyd*** $C_4H_{10}OMg = (CH_3)_3C\cdot Mg\cdot OH$ bezw. seine Salze $(CH_3)_3C\cdot Mg\cdot Ac$. Darstellung einer äther. Lösung von tert. Butylmagnesiumchlorid $(CH_3)_3C\cdot MgCl$ aus tert. Butylchlorid und Magnesium in Äther bei 5—15°: BOUVEAULT, *C. r.* **138**, 1108. — Durch Einw. von tert. Butylmagnesiumbromid auf tert. Butylbromid bildet

sich Hexamethyläthan (HENRY, *C. r.* **142**, 1075). Die Reaktion zwischen tert. Butylmagnesiumjodid und Dimethylsulfat führt zu Tetramethylmethan (FERRARIO, FAGETTI, *G.* **38** II, 633). Tert. Butylmagnesiumhaloid liefert mit polymerem Formaldehyd wenig tert. Butylcarbinol neben Isobutylen und Polymerisationsprodukten (SAMEC, *A.* **351**, 256; vgl. COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 985). Reaktion von tert. Butylmagnesiumbromid mit Acetaldehyd: HENRY, *C. r.* **142**, 1075; *R.* **26**, 86; vgl. DELACRE, *C.* **1906** I, 1234; mit Aceton: GRIGNARD, *C.* **1901** II, 623; *A. ch.* [7] **24**, 470; HENRY, *C. r.* **143**, 20; *C.* **1906** II, 748; *R.* **26**, 108; mit α.α-Dichloraceton: WOHL, ROTH, *B.* **40**, 216. Bei der Reaktion von tert. Butylmagnesiumbromid mit Benzophenon entsteht neben tert.-Butyl-diphenyl-carbinol auch Diphenylcarbinol (KONOWALOW, MILLER, TIMTSCHENKO, Ж. **38**, 448; *C.* **1906** II, 312). Tert. Butylmagnesiumchlorid gibt bei der Einw. von Methylformiat bei —10° bis —15° Trimethyläthylalkohol $(CH_3)_3C\cdot CH_2\cdot OH$ neben etwas Trimethylacetaldehyd (BOU., *C. r.* **138**, 1108). Auch bei der Einw. von N.N-Dimethyl-formamid erhält man nur eine sehr geringe Menge Trimethylacetaldehyd (BOU., *C. r.* **138**, 1108; vgl. *Bl.* [3] **31**, 1324). Reaktion von tert. Butylmagnesiumhaloid mit Kohlendioxyd: BOU., *C. r.* **138**, 1108; mit dem l-Menthylester der Benzoylameisensäure: MC KENZIE, *Soc.* **89**, 373.

5. Alkylmagnesiumhydroxyde $C_5H_{12}OMg$.

1. ***n-Amylmagnesiumhydroxyd*** $C_5H_{12}OMg = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Mg\cdot OH$ bezw. seine Salze $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Mg\cdot Ac$. Reaktion mit Acetaldehyd: HENRY, DE WAEL, *C.* **1909** I, 1854; *R.* **28**, 446; mit Butyraldehyd: PEXSTERS, *C.* **1907** I, 1398.

Individuelles n-Amylmagnesiumjodid $C_5H_{11}IMg = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot MgI$. *B.* Beim Erhitzen von Amyljodid mit Magnesiumpulver (SPENCER, *B.* **41**, 2303). — Liefert bei der Einw. von Wasser Pentan.

2. ***[α-Methyl-butyl]-magnesiumhydroxyd, sek. n-Amyl-magnesiumhydroxyd*** $C_5H_{12}OMg = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot Mg\cdot OH$. Reaktion von sek. n-Amylmagnesiumchlorid mit polymerem Formaldehyd: PRZEWALSKI, Ж. **41**, 467; *C.* **1909** II, 794.

3. ***[β-Methyl-butyl]-magnesiumhydroxyd*** $C_5H_{12}OMg = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot Mg\cdot OH$. Aktive Form, d-Amylmagnesiumhydroxyd. Reaktion des d-Amylmagnesiumjodids mit Benzaldehyd: KLAGES, SAUTTER, *B.* **37**, 653.

4. ***Tert. Amylmagnesiumhydroxyd*** $C_5H_{12}OMg = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot Mg\cdot OH$ bezw. seine Salze $CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot Mg\cdot Ac$. Darst. einer äther. Lösung von tert. Amylmagnesiumchlorid aus tert. Amylchlorid und Magnesium in Äther bei 5—15°: BOUVEAULT, *C. r.* **138**, 1108. — Reaktion zwischen tert. Amylmagnesiumbromid und Methyläthylketon: KONOWALOW, MILLER, TIMTSCHENKO, Ж. **38**, 447; *C.* **1906** II, 312. Tert. Amylmagnesiumchlorid liefert bei der Einw. von Diäthylformamid hauptsächlich Trimethyläthylen und 1-Diäthylamino-2.2-dimethyl-butan $(C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C_2H_5$ (BOU., *C. r.* **138**, 1108; vgl. *Bl.* [3] **31**, 1324). Bei der Einw. von Kohlendioxyd auf tert. Amylmagnesiumchlorid entsteht Dimethyläthylessigsäure (BOU.).

5. ***Isoamylmagnesiumhydroxyd*** $C_5H_{12}OMg = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Mg\cdot OH$ bezw. seine Salze $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Mg\cdot Ac$. Zur Bildung vgl. GRIGNARD, *A. ch.* [7] **24**, 453. — Isoamylmagnesiumchlorid liefert mit Jod Isoamyljodid (BODROUX, *C. r.* **135**, 1350). Reaktion mit $SiCl_4$: MELZER, *B.* **41**, 3392. — Isoamylmagnesiumbromid gibt mit Allylbromid 2-Methylhepten-(6) (BARBIER, GRIGNARD, *Bl.* [3] **31**, 841). Reaktion mit Triphenylchlormethan: GOMBERG, CONE, *B.* **39**, 2964. Reaktion mit Borsäurealkylestern: KHOTINSKY, MELAMED, *B.* **42**, 3096. Die Einw. von 4 Mol.-Gew. Isoamylmagnesiumbromid auf 1 Mol.-Gew. Glycerin-α-monochlorhydrin $CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$ führt zum Glykol $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot OH$ (GR., *C. r.* **141**, 45; *A. ch.* [8] **10**, 35). Reaktion mit polymerem Formaldehyd: GRIGNARD, TISSIER, *C. r.* **134**, 108; FOURNIER, *Bl.* [3] **35**, 624; BUELENS, *C.* **1909** I, 832; *R.* **28**, 119; mit α.β-Dichlor-diäthyläther $CH_2Cl\cdot CHCl\cdot O\cdot C_2H_5$: HOUBEN, FÜHRER, *B.* **40**, 4995; mit Chloral: JOZITSCH, Ж. **36**, 445; mit Propionaldehyd: BUELENS, *C.* **1909** I, 832; *R.* **28**, 114; mit Crotonaldehyd: GR., *C.* **1901** II, 622; *A. ch.* [7] **24**, 465; mit Tiglinaldehyd: ABELMANN, *B.* **40**, 4590; mit Benzaldehyd: GR., *C.* **1901** II, 623; *A. ch.* [7] **24**, 468; mit Aceton: GR., *C.* **1901** II, 623; *A. ch.* [7] **24**, 470; mit Chloraceton: RIEDEL, D. R. P. 169746; *C.* **1906** I, 1584; mit Methyläthylketon: KONOWALOW, Ж. **36**, 229; *C.* **1904** I, 1496; mit Cyclohexanon: SABATIER, MAILHE, *C. r.* **138**, 1322; **141**, 300; *Bl.* [3] **33**, 75; *A. ch.* [8] **10**, 545; mit 1-Methyl-cyclohexanon-(2): MURAT, *A. ch.* [8] **16**, 118; mit 1-Methyl-cyclohexanon-(4): S., MA., *A. ch.* [8] **10**, 561; mit Acetophenon: KLAGES, *B.* **35**, 2644, 3509; mit Methyl-β-naphthyl-keton: GRIGNARD, *Bl.* [3] **25**, 499; *C.* **1901** II, 625; *A. ch.* [7] **24**, 487. Isoamylmagnesiumbromid (2 Mol.-Gew.) liefert mit Ameisensäureäthylester (1 Mol.-Gew.) Diisoamylcarbin-formiat $HCO_2\cdot CH[CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2$ (GR., *C. r.* **132**, 337; *C.* **1901** II, 623; *A. ch.* [7] **24**, 474); läßt man auf 2 Mol.-Gew. Isoamylmagnesiumbromid mindestens 2 Mol.-Gew.

Ameisensäureäthylester einwirken, so erhält man Isobutylacetaldehyd (BAYER, D. R. P. 157573; *C.* **1905** I, 309). Aus Isoamylmagnesiumbromid und Orthoameisensäuretriäthylester läßt sich Isobutylacetaldehyd-diäthylacetal gewinnen (TSCHITSCHIBABIN, *B.* **37**, 188). Die Reaktion zwischen Isoamylmagnesiumchlorid und N.N-Dimethyl-formamid führt zu Isobutylacetaldehyd (BOUVEAULT, *C. r.* **137**, 989; *Bl.* [3] **31**, 1326). Durch Einw. von trocknem Natriumacetat auf Isoamylmagnesiumjodid erhält man Methyl-isoamyl-keton (SALKIND, BEBURISCHWILI, *B.* **42**, 4502). Aus Essigsäureäthylester und Isoamylmagnesiumbromid wurde Methyl-diisoamyl-carbinol gewonnen (GR., *C. r.* **132**, 338; *C.* **1901** II, 624; *A. ch.* [7] **24**, 475). Die Reaktion zwischen Isoamylmagnesiumjodid und Butyronitril führt zu Propyl-isoamyl-keton (BLAISE, *C. r.* **133**, 1218). Aus Isoamylmagnesiumbromid und Benzoesäuremethylester wurde Diisoamyl-phenyl-carbinol erhalten (SCHORIGIN, *B.* **40**, 3116). Bei der Einw. von Kohlendioxyd auf Isoamylmagnesiumbromid werden Diisoamyl und Isocapronsäure gebildet (GR., *A. ch.* [7] **24**, 455). Läßt man auf das Reaktionsprodukt aus Isoamylmagnesiumbromid und Kohlendioxyd Äthylmagnesiumbromid einwirken, so erhält man Diäthyl-isoamyl-carbinol $(C_2H_5)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ und geringe Mengen Triisoamyl-carbinol (GR., *C. r.* **138**, 153; *Bl.* [3] **31**, 752). Die Reaktion zwischen Isoamylmagnesiumbromid und Kohlensäurediäthylester führt zu Isocapronsäureester (TSCHITSCHIBABIN, Ж. **37**, 182; *B.* **38**, 562). Läßt man 2 Mol.-Gew. Isoamylmagnesiumbromid auf 1 Mol.-Gew. Phosgen einwirken, so erhält man Diisoamylcarbinol, Triisoamylcarbinol und α-Isobutyl-β.β-diisoamyl-äthylen $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH:C[CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2$ (GR., *C. r.* **136**, 816). Reaktion von Isoamylmagnesiumhaloid mit Äthoxyessigsäureäthylester: BÉHAL, SOMMELET, *Bl.* [3] **31**, 304; SA., *A. ch.* [8] **9**, 526; mit Äthoxyacetonitril: SO., *A. ch.* [8] **9**, 520; mit Brenztraubensäureester: GR., *A. ch.* [7] **27**, 554; mit Lävulinsäureester: GR., *A. ch.* [7] **27**, 561. Reaktion mit Benzalanilin: BUSCH, RINCK, *B.* **38**, 1765; mit Phenylsenföl: SACHS, LÖVY, *B.* **36**, 588; mit p-Dimethyl-amino-benzaldehyd: SACHS, WEIGERT, *B.* **40**, 4365, 4367; mit MICHLERS Keton: BUSIGNIES, *C. r.* **149**, 349; mit Äthylenoxyd: GR., *Bl.* [3] **29**, 947. Die Einw. von Isoamylmagnesiumbromid auf Furfurol führt zu Isoamyl-furyl-carbinol (Syst. No. 2382) (GR., *C.* **1901** II, 623; *A. ch.* [7] **24**, 468). Reaktion mit Phthalimid: BÉIS, *C. r.* **138**, 988; mit Indigo: SACHS, KANTOROWICZ, *B.* **42**, 1571; mit N-Methyl- und N-Äthylsaccharin: SACHS, v. WOLFF, LUDWIG, *B.* **37**, 3261, 3267.

Individuelles Isoamylmagnesiumjodid $C_5H_{11}IMg = C_5H_{11}\cdot MgI$. *Darst.* Aus Isoamyljodid und Magnesium in Benzol, bei Gegenwart von etwas Dimethylanilin (TSCHELINZEW, *Ch. Z.* **30**, 378; s. auch SPENCER, *B.* **41**, 2303; SP., CREWDSON, *Soc.* **93**, 1824). Wärmetönung für die Bildung aus den Elementen: TSCH., *B.* **39**, 1687. — Weiße Masse. Liefert mit Wasser Isopentan (SP., *B.* **41**, 2303; SP., CR., *Soc.* **93**, 1824). Wärmetönung der Zers. mit Wasser: TSCH., *B.* **39**, 1684. Wärmetönung bei der Zers. der Ätherate $C_5H_{11}\cdot MgI + (C_2H_5)_2O$ und $C_5H_{11}\cdot MgI + 2(C_2H_5)_2O$ durch Wasser: TSCH., *C. r.* **144**, 88; *B.* **39**, 1678. — Verbindung von Isoamylmagnesiumjodid mit Diäthyläther $C_{13}H_{31}O_2IMg = C_5H_{11}\cdot MgI + 2(C_2H_5)_2O$. *B.* Durch Einw. von Mg auf Isoamyljodid und überschüssigen Äther im Wasserstoffstrom und Abdestillieren des überschüssigen Äthers im Wasserstoffstrom bei 40—60° (TSCH., Ж. **38**, 583; *C.* **1906** II, 1483; *B.* **39**, 777). Ist in den Lösungen enthalten, die aus individuellem Isoamylmagnesiumjodid in Benzol oder Benzin und überschüssigem Äther dargestellt worden sind, was auf thermischem Wege bewiesen wurde (TSCH., *B.* **39**, 1675, 1678). Thermochemische Untersuchung über die Bildung der Verbindung $C_5H_{11}\cdot MgI + 2(C_2H_5)_2O$: TSCH., *B.* **38**, 3671; **39**, 776, 779. — Wärmetönung der Zers. mit Wasser: TSCH., *B.* **39**, 1678.

6. Alkylmagnesiumhydroxyde $C_6H_{14}OMg$.

1. ***n-Hexylmagnesiumhydroxyd*** $C_6H_{14}OMg = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CH_2\cdot Mg\cdot OH$. Reaktion von n-Hexylmagnesiumjodid mit Propionaldehyd: GÉRARD, *C.* **1907** I, 1398.

2. ***Sek. n-Hexyl-magnesiumhydroxyd*** $C_6H_{14}OMg = C_6H_{13}\cdot Mg\cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von Magnesium auf sek. Hexyljodid entsteht neben sek. Hexylmagnesiumjodid reichlich $C_{12}H_{26}$ (GRIGNARD, *C. r.* **132**, 836; *A. ch.* [7] **24**, 453). — Reaktion zwischen sek. Hexylmagnesiumchlorid und polymerem Formaldehyd: ZELINSKY, PRZEWALSKI, Ж. **40**, 1116; *C.* **1908** II, 1855.

3. ***Isohexylmagnesiumhydroxyd*** $C_6H_{14}OMg = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Mg\cdot OH$. Reaktion des Isohexylmagnesiumbromids mit Acetaldehyd und mit Methyl-α-chloräthyläther: BUELENS, *C.* **1909** I, 832; *R.* **28**, 115, 117.

7. n-Heptylmagnesiumhydroxyd $C_7H_{16}OMg = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH_2\cdot Mg\cdot OH$.

Reaktion des n-Heptylmagnesiumbromids mit Acetaldehyd: VAN GYSEGEM, *C.* **1907** I, 530; mit Methyl-α-chloräthyl-äther: v. G., *C.* **1907** I, 530.

8. **Sek. n-Octyl-magnesiumhydroxyd** $C_8H_{18}OMg = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(CH_3) \cdot Mg \cdot OH$. Reaktion von sek. n-Octylmagnesiumjodid mit 1-Methyl-cyclohexanon-(4): SABATIER, MAILHE, *A. ch.* [8] **10**, 562.

Individuelles sek. n-Octyl-magnesiumjodid $C_8H_{17}IMg = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(CH_3) \cdot MgI$. *B.* Man erhitzt 10 g sek. n-Octyljodid mit 1 g Magnesium kurze Zeit (SPENCER, CREWDSON, *Soc.* **93**, 1824). — Weiße krystallinische Masse. Sehr leicht löslich in Äther. Mit Wasser wird Octan entwickelt.

2. Verbindung $C_nH_{2n-1} \cdot Mg \cdot OH$, Hydroxymagnesium-alken, Alkenylmagnesiumhydroxyd.

Allylmagnesiumhydroxyd $C_3H_6OMg = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot Mg \cdot OH$ bezw. seine Salze $CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot Mg \cdot Ac$. Über Konstitution und Bildung der Allylmagnesiumhaloide vgl.: GRIGNARD, *A. ch.* [7] **24**, 450, 451; ZELTNER, *J. pr.* [2] **78**, 121 Anm. Über Synthesen mit Allylhaloiden und Magnesium in Äther s. bei Allylbromid, Bd. I, S. 201 und Allyljodid, Bd. I, S. 202.

3. Verbindungen $C_nH_{2n-3} \cdot Mg \cdot OH$, Hydroxymagnesium-alkine, Alkinylmagnesiumhydroxyde.

Äthinylmagnesiumbromid $C_2HBrMg = HC\vdots C \cdot MgBr$ s. Acetylenmagnesiumbromid, Bd. I, S. 242.

Propinylmagnesiumbromid $C_3H_3BrMg = CH_3 \cdot C\vdots C \cdot MgBr$ s. Allylenmagnesiumbromid, Bd. I, S. 247.

Heptinylmagnesiumbromid $C_7H_{11}BrMg = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot C\vdots C \cdot MgBr$. Vgl. darüber Bd. I, S. 257, Zeile 2 bis 5 v. o.

B. Bis-hydroxymagnesium-kohlenwasserstoffe.

1. Verbindungen $C_nH_{2n}(Mg \cdot OH)_2$.

1. **Pentamethylen-bis-magnesiumbromid** $C_5H_{10}Br_2Mg_2 = BrMg \cdot [CH_2]_5 \cdot MgBr$. *B.* Aus 1.5-Dibrom-pentan und Magnesium in Äther; daneben scheint etwas Dekamethylen-bis-magnesiumbromid zu entstehen (GRIGNARD, VIGNON, *C. r.* **144**, 1359; vgl. v. BRAUN, *B.* **40**, 4065; *C.* **1909** II, 1993). — Die Einw. von Aceton führt zum Glykol $(CH_3)_2C(OH) \cdot [CH_2]_5 \cdot C(OH)(CH_3)_2$ (v. B.). Mit Diacetyl erhält man 1.2-Dimethyl-cycloheptandiol-(1.2) (G., V.), mit Essigester 1-Methyl-cyclohexanol-(1) und etwas Tetrahydrotoluol (?) (G., V.), mit trocknem Kohlendioxyd Cyclohexanon (Hauptprodukt) und Pimelinsäure (G., V.).

2. Über Bildung von **Hexamethylen-bis-magnesiumbromid** $C_6H_{12}Br_2Mg_2 = BrMg \cdot [CH_2]_6 \cdot MgBr$ aus 1·3-Dibrom-propan und Magnesium s. ZELINSKY, GUTT, *B.* **40**, 3050.

2. Verbindung $C_nH_{2n-4}(Mg \cdot OH)_2$.

Acetylen-bis-magnesiumbromid $C_2Br_2Mg_2 = BrMg \cdot C\vdots C \cdot MgBr$ s. Bd. I, S. 242, Z. 6 v. o.

C. Hydroxymagnesium-derivate der Oxy-Verbindungen.

1. Hydroxymagnesium-derivate des Propanols-(1) $C_3H_8O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$.

γ-Methoxy-propylmagnesiumjodid $C_4H_9OIMg = CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot MgI$. *B.* Durch Einw. von Magnesium auf den Methyl-[γ-jod-propyl]-äther in Gegenwart von Äther (Hamonet, *C. r.* **138**, 976; *Bl.* [3] **33**, 528). — Die Reaktion mit Bromdimethyläther führt zu α.δ-Dimethoxy-butan (H., *C. r.* **138**, 977; *Bl.* [3] **33**, 528). Mit wasserfreiem Chloral erhält man die Verbindung $CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$ (H., *C. r.* **142**, 210). Ameisensäureäthylester liefert δ-Oxy-α.η-dimethoxy-heptan, daneben wenig α.ζ-Dimethoxy-hexan und γ-Methoxy-butyraldehyd (?) (H., *C. r.* **141**, 1244; **144**, 1218).

γ-Isoamyloxy-propylmagnesiumjodid $C_8H_{17}OIMg = C_5H_{11} \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot MgI$. Liefert mit Methylenjodid geringe Mengen [δ-Jod-butyl]-isoamyl-äther (Hamonet, *Bl.* [3] **33**, 526). Mit Brommethyl-isoamyl-äther erhält man α.δ-Di-isoamyloxy-butan (H., *C. r.* **138**, 977; *Bl.* [3] **33**, 528).

2. Hydroxymagnesium-derivat des Butanols-(1) $C_4H_{10}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$.

δ-Isoamyloxy-butylmagnesiumbromid $C_9H_{19}OBrMg = C_5H_{11} \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot MgBr$. Liefert mit Brommethyl-isoamyl-äther α.ε-Di-isoamyloxypentan (Hamonet, *C. r.* **138**, 977; *Bl.* [3] **33**, 529).

3. Hydroxymagnesium-derivat des Pentanols-(1) $C_5H_{12}O = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$.

ε-Isoamyloxy-n-amylmagnesiumbromid $C_{10}H_{21}OBrMg = C_5H_{11} \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot MgBr$. Vgl. darüber H., *C. r.* **138**, 976; *Bl.* [3] **33**, 530.

4. Hydroxymagnesium-derivate des Hexanols-(1) $C_6H_{14}O = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$.

ζ-Methoxy-n-hexylmagnesiumbromid $C_7H_{15}OBrMg = CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot MgBr$. Die Reaktion mit Bromdimethyläther führt zum α.η-Dimethoxy-heptan (Dionneau, *C. r.* **145**, 128).

ζ-Äthoxy-n-hexylmagnesiumjodid $C_8H_{17}OIMg = C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot MgI$. Liefert mit Jodmethyl-äthyl-äther α.η-Diäthoxy-heptan (Di., *C. r.* **142**, 92).

D. Hydroxymagnesium-derivat einer Oxo-Verbindung.

[δ-Aceto-butyl]-magnesiumjodid $C_6H_{11}OIMg = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot MgI$. Das aus Methyl-[δ-jod-butyl]-keton (Bd. I, S. 690) durch Magnesium in Äther entstehende Produkt liefert bei der Zers. mit verd. Essigsäure 1-Methyl-cyclopentanol-(1) (Zelinsky, Moser, *B.* **35**, 2685).

E. Hydroxymagnesium-derivate der Carbonsäuren.

1. Hydroxymagnesium-derivate der Äthansäure $C_2H_4O_2 = CH_3 \cdot CO_2H$.

[Carbomethoxy-methyl]-magnesiumbromid $C_3H_5O_2BrMg = BrMg \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen vom Bromessigsäuremethylester mit Magnesium, neben Bernsteinsäuredimethylester (Spencer, Crewdson, *Soc.* **93**, 1823, 1826). — Liefert bei der Zersetzung mit Wasser Essigsäuremethylester.

[Carbäthoxy-methyl]-magnesiumhydroxyd $C_4H_8O_3Mg = HO \cdot Mg \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. seine Salze $Ac \cdot Mg \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Reaktion von Magnesium mit Chloressigsäureäthylester: R. MEYER, TÖGEL, *A.* **347**, 80; TINGLE, GORSLINE, *Am.* **37**, 493; mit Bromessigester: R. M., T., *A.* **347**, 76, 90; STOLLÉ, *B.* **41**, 955; ZELTNER, *J. pr.* [2] **78**, 110; mit Jodessigester: SCHRÖTER, *B.* **37**, 1092; vgl. auch TIFFENEAU, *C. r.* **138**, 986.

2. Hydroxymagnesium-derivate der Propansäure $C_3H_6O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

[α-Carbäthoxy-äthyl]-magnesiumbromid $C_5H_9O_2BrMg = BrMg \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Über die Reaktion von α-Brom-propionsäureester mit Magnesium vgl.: R. MEYER, TÖGEL, *A.* **347**, 81; R. MEYER, BOCK, *A.* **347**; 95; ZELTNER, *B.* **41**, 590; *J. pr.* [2] **78**, 111.

[β-Carbäthoxy-äthyl]-magnesiumjodid $C_5H_9O_2IMg = IMg \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Die Einw. von Benzoylbromid auf das aus β-Jod-propionsäureester durch Magnesium in Äther entstehende Produkt führt zu β-Benzoyl-propionsäureester (R. MEYER, TÖGEL, *A.* **347**, 75, 87).

3. Hydroxymagnesium-derivate der Carbonsäuren $C_4H_8O_2$.

1. ***Hydroxymagnesium-derivat der Butansäure*** $C_4H_8O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

[α-Carbäthoxy-propyl]-magnesiumbromid $C_6H_{11}O_2BrMg = BrMg \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Reaktion von Magnesium mit α-Brom-buttersäure-äthylester (ZELTNER, *B.* **41**, 591; *J. pr.* [2] **78**, 116).

2. ***Hydroxymagnesium-derivat der Methylpropansäure*** $C_4H_8O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CO_2H$.

[α-Carbäthoxy-isopropyl]-magnesiumbromid $C_6H_{11}O_2BrMg = BrMg \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Reaktion von Magnesium mit α-Brom-isobuttersäure-äthylester: SALKIND, Ж. **38**, 100; *C.* **1906** II, 315; ZELTNER, REFORMATSKI, Ж. **38**, 105; *C.* **1906** II, 316; ZE., *B.* **41**, 592; *J. pr.* [2] **78**, 97, 105.

4. Hydroxymagnesiumderivat der 2-Methyl-butansäure-(4) $C_5H_{10}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

[α-Carbäthoxy-isobutyl]-magnesiumbromid $C_7H_{13}O_2BrMg = (CH_3)_2CH \cdot CH(MgBr) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Reaktion von Magnesium mit α-Brom-isovaleriansäure-äthylester: ZELTNER, *B.* **41**, 594; *J. pr.* [2] **78**, 118.

XXXII. C-Calcium-Verbindung.

Äthylcalciumjodid $C_2H_5ICa = C_2H_5 \cdot CaI$. Verbindung mit Diäthyläther $C_6H_{15}OICa = C_2H_5 \cdot CaI + (C_2H_5)_2O$. *B.* Aus Äthyljodid und Calcium in Äther (BECKMANN, *B.* **38**, 905). — Amorphes Pulver. Ziemlich luftbeständig. Schwer löslich in Äther. Entwickelt mit Wasser Äthan.

XXXIII. C-Zink-Verbindungen.

1. Verbindungen, die vom Typus R·ZnH ableitbar sind.

(Vgl. dazu Leitsätze, Bd. I, S. 10—11, § 12a.)

1. Verbindung $CH_4Zn = CH_3 \cdot ZnH$.

Zinkdimethyl, Zinkmethyl $C_2H_6Zn = (CH_3)_2Zn$. *B.* Durch Erhitzen von Methyljodid mit überschüssigem Zink im geschlossenen Rohr auf 150—160° (FRANKLAND, *A.* **85**, 347). Durch Erhitzen von Methyljodid in Äther mit Zink in einem kupfernen Digestor auf 100° und Destillation des Reaktionsproduktes (FR., *A.* **111**, 63; vgl. WANKLYN, *Soc.* **13**, 126). Durch Erhitzen von Methyljodid mit angeätzten Zinkgranalien im schmiedeeisernen Digestor auf 100° und Destillation des Reaktionsproduktes (BUTLEROW, *A.* **144**, 2). Aus Methyljodid und Zink entsteht zunächst als intermediäres Reaktionsprodukt Methylzinkjodid $CH_3 \cdot ZnI$, welches durch Destillation unter Bildung von Zinkdimethyl und ZnI_2 zersetzt wird (vgl.: FR., **95**, 36; W., *Soc.* **13**, 125; FILETI, CANTALUPO, *G.* **22** II, 388; LACHMAN, *Am.* **24**, 33, 34). — Beim Erhitzen von Quecksilberdimethyl mit Zink in geschlossenem Rohr auf 120° (FRANKLAND, DUPPA, *Soc.* **17**, 30; *A.* **130**, 118).

Darst. Man erwärmt Methyljodid mit durch Schwefelsäure angeätzten trocknen Zinkspänen [oder mit Zinkstaub (vgl. SSIMONOWITSCH, Ж. **31**, 40; *C.* **1899** I, 1066) oder mit Zinkstaub und Zinkspänen (vgl. WOROBJEW, Ж. **31**, 45; *C.* **1899** I, 1067)] in einer eisernen Flasche, die mit einem Rückflußkühler verbunden ist, 6 bis 9 Tage auf ca. 50°; das obere Ende des Kühlers ist mit einem ca. 46 cm in Quecksilber eintauchenden Rohr verbunden. Nach beendigter Reaktion destilliert man über freiem Feuer in einem CO_2-Strom das Zinkdimethyl ab (IPATJEW, Ж. **27**, 364; *J. pr.* [2] **53**, 275). — Man erhitzt 120 Tle. Methyljodid, 90 Tle. Zinkfeile, 100 Tle. 1%iges Natriumamalgam und einige Tropfen Essigäther im Glaskolben am aufrechten Kühler (welcher mit einem 40 cm tief in Quecksilber eintauchenden Ableitungsrohre versehen ist) auf 45° und dann auf 90°, bis der Kolbeninhalt (nach etwa 36 Stunden) erstarrt ist, und destilliert schließlich aus dem Ölbade (LADENBURG, *A.* **173**, 147). WAGNER (*J. pr.* [2] **44**, 261 Anm.) verwendet zur Darstellung des Zinkdimethyls nach LADENBURGS Verfahren einen kupfernen Kessel und destilliert aus dem Ölbad bei möglichst niedriger Temperatur. — Über die Herstellung eines zur Bereitung von Zinkdialkylen geeigneten Zink-Kupfer-Paares vgl. bei der Darst. des Zinkdiäthyls, S. 673. — Über einen Apparat zur Destillation von Zinkdimethyl in einer CO_2-Atmosphäre vgl.: KAULFUSS, *B.* **20**, 3104.

Zinkdimethyl ist eine farblose Flüssigkeit von widrigem Geruch (FR., *A.* **85**, 353). Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei —40° (HAASE, *B.* **26**, 1053). Kp: 46° (FR., DU., *A.* **130**, 119). $D^{10,5}$: 1,386 (FR., DU.). Brechungsvermögen: BLEEKRODE, *R.* **4**, 80. — Entzündet sich an der Luft (FR., *A.* **85**, 347). Bei allmählichem Zutritt von Luft zu Zinkdimethyl entsteht eine campherartig riechende, krystallinische Masse, welche hauptsächlich Methylzinkmethylat $CH_3 \cdot Zn \cdot O \cdot CH_3$ (S. 676) und vielleicht etwas Zinkmethylat $Zn(O \cdot CH_3)_2$ enthält (BUTLEROW, *Z.* **1864**, 403; *J.* **1864**, 467). Zinkdimethyl zersetzt sich mit Wasser sofort in Methan und Zinkhydroxyd (FR., *A.* **85**, 354). Durch Einw. von SO_2 auf eine äther. Lösung von Zinkdimethyl entsteht methansulfinsaures Zink (HOBSON, *A.* **106**, 288). Bei der Einw. von Stickoxyd auf Zinkdimethyl entsteht das Zinksalz des Methylnitrosohydroxylamins (S. 566—567), das sich mit Zinkdimethyl zu einer Verbindung $Zn(CH_3)_2 + Zn(CH_3O_2N_2)_2$ (S. 672) vereinigt (FR., *A.* **99**, 369). Mit Phosphortrichlorid erhält man aus Zinkdimethyl eine

Verbindung von $ZnCl_2$ mit Trimethylphosphin (CAHOURS, A. W. HOFMANN, *C. r.* **41**, 832; *J.* **1855**, 537; *A.* **104**, 29); mit Arsentrichlorid Trimethylarsin (C., A. W. H., *C. r.* **41**, 834; *J.* **1855**, 538), mit Siliciumtetrachlorid Siliciumtetramethyl (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [4] **19**, 360; *A.* **136**, 203), mit Bleichlorid Bleitetramethyl (CAHOURS, *A.* **122**, 67). Bei der Reaktion von Zinkdimethyl mit tert. Butyljodid (LWOW, *Z.* **1870**, 520), oder mit Acetonchlorid $(CH_3)_2CCl_2$ (L., *Z.* **1871**, 257) entsteht Tetramethylmethan. Die Einw. von Zinkdimethyl auf 1-Brom-1-nitro-äthan führt zu 2-Nitro-propan (BEWAD, *J. pr.* [2] **48**, 352). Bei der Einw. von wenig Methylalkohol auf Zinkdimethyl erhält man Methylzinkmethylat $CH_3 \cdot Zn \cdot O \cdot CH_3$ und CH_4; mit überschüssigem Methylalkohol entstehen Zinkmethylat $Zn(OCH_3)_2$ und CH_4 (BUTLEROW, *J.* **1864**, 467), mit Äthylalkohol Zinkäthylat $Zn(O \cdot C_2H_5)_2$ und CH_4 (TOLKATSCHEW, Ж. **33**, 470; *C.* **1901** II, 1200). Die Reaktion mit Orthokieselsäuretetraäthylester führt zu Methylzinkäthylat $CH_3 \cdot Zn \cdot O \cdot C_2H_5$ und Methylmonosilanorthosäure-triäthylester (S. 629))LADENBURG, *A.* **173**, 148). Aus Zinkdimethyl und Chloral erhält man Trichlor-isopropylalkohol $CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ (v. GARZAROLLI-THURNLACKH, *A.* **210**, 77); analog verläuft die Reaktion mit Butyrchloral (G.-T., *A.* **223**, 149). Zinkdimethyl wirkt auf Aceton nur wasserentziehend; es entstehen Mesityloxyd und höhere Kondensationsprodukte (PAWLOW, *A.* **188**, 133). Bei der Einw. auf Malonester erfolgt Alkoholentziehung, und es entsteht Phloroglucindicarbonsäurediäthylester (LANG, *B.* **19**, 2938; vgl. MOORE, *Soc.* **85**, 165). Zinkdimethyl reagiert mit Acetylchlorid unter Bildung eines Produkts, das bei Zers. mit Wasser Aceton liefert; wendet man das Zinkdimethyl im Überschuß an und läßt vor der Zers. mit Wasser längere Zeit stehen, so erhält man Trimethyl-carbinol (FREUND, *A.* **118**, 12; BUTLEROW, *Z.* **1864**, 385, 405; **1865**, 614; *A.* **144**, 2; s. dazu PAWLOW, *A.* **188**, 106, 114, 118). Mit Chlorameisensäureäthylester entstehen C_2H_4, CH_4, CO_2 und $ZnCl_2$ (BUTLEROW, *Z.* **1863**, 486; *J.* **1863**, 474). Einw. auf Chlorameisensäuremethylester: BU., *Z.* **1863**, 487; *J.* **1863**, 474. Die Reaktion mit Phosgen führt zu Trimethylcarbinol (BU., *Z.* **1863**, 490; **1864**, 385, 405; *J.* **1863**, 475; **1864**, 496). Bei der Einw. von Zinkdimethyl auf Diäthylzinndijodid entsteht Zinndimethyldiäthyl $(C_2H_5)_2Sn(CH_3)_2$ (FRANKLAND, *A.* **111**, 50), bei der Einw. auf Triäthylzinnjodid entsteht Zinnmethyltriäthyl $(C_2H_5)_3Sn\ CH_3$ (CAHOURS, *A.* **122**, 60). Mit Methylquecksilberjodid entsteht Quecksilberdimethyl neben ZnI_2 (BUCKTON, *A.* **109**, 222).

Verbindung von Zinkdimethyl mit dem Zinksalz des Methylnitrosohydroxylamins (S. 566—567) $Zn(CH_3)_2 + Zn(CH_3O_2N_2)_2$. *B.* Durch Einw. von Stickoxyd auf Zinkdimethyl (FRANKLAND, *A.* **99**, 369). — Nadeln. Oxydiert sich rasch an der Luft und entzündet sich, in größeren Mengen der Luft ausgesetzt. Zersetzt sich sofort mit Wasser unter Entwicklung von Methan; die wäßr. Lösung liefert mit Kohlensäure das Zinksalz des Methylnitrosohydroxylamins $Zn(CH_3O_2N_2)_2$.

2. Verbindung $C_2H_6Zn = C_2H_5 \cdot ZnH$.

Zinkdiäthyl, Zinkäthyl $C_4H_{10}Zn = Zn(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Äthyljodid mit überschüssigem Zink im geschlossenen Rohr auf 150—160° (FRANKLAND, *A.* **85**, 360). Durch Erhitzen von Äthyljodid in Äther mit Zinkkörnern im kupfernen Digestor auf 130° und Destillation des Reaktionsproduktes (F., *A.* **95**, 33). Man erhitzt Äthyljodid und Zinkfeile im Wasserbade am Rückflußkühler bis zum Aufhören des Rückflusses und destilliert dann das Reaktionsprodukt (WICHELHAUS, *A.* **152**, 321). Man läßt Äthyljodid in Äther mit angeätzten Zinkkörnern 6 Stunden stehen, erwärmt dann 6 Stunden im Wasserbade und destilliert (PEBAL, *A.* **118**, 23; **122**, 105). Man erhitzt Äthyljodid mit Zinkstaub und Zinkspänen am Rückflußkühler unter Quecksilberverschluß auf 80—96°, bis das Zurückfließen beendigt ist, und destilliert (SSIMONOWITSCH, Ж. **31**, 38; *C.* **1899** I, 1066). Man erhitzt Äthyljodid mit Zinknatrium im Wasserbade am Rückflußkühler unter Quecksilberverschluß bis zum Festwerden und destilliert (RIETH, BEILSTEIN, *A.* **123**, 246; **126**, 248); man kann auch ein Gemenge von 10 Tln. Zinkspänen und 1 Tl. Zinknatrium verwenden (ALEXEJEW, BEILSTEIN, *C. r.* **58**, 171; *Bl.* [2] **2**, 51; *J.* **1864**, 469; vgl. BEWAD, *J. pr.* [2] **48**, 350). Man erhitzt Äthyljodid mit Zink, welches durch Eingießen in salzsäurehaltiges Wasser granuliert wurde, und etwas Zinkdiäthyl in Äther am Rückflußkühler im Wasserbade ca. $2^1/_2$ Stdn., bis kein Rückfließen mehr erfolgt, und destilliert (CHAPMAN, *Z.* **1867**, 74). Man erhitzt Äthyljodid mit Zink oder Zinknatrium und etwas Zinkdiäthyl im Wasserbade; die Reaktion ist in ca. $^1/_2$ Stunde beendet; man destilliert dann das Reaktionsprodukt (RATHKE, *A.* **152**, 220). Man läßt Äthyljodid, Zinkspäne und etwas Zinkdiäthyl in geschlossenem Gefäß bei gewöhnlicher Temp. ca. 1 Woche stehen und destilliert dann im Ölbad (FILETI, CANTALUPO, *G.* **22** II, 387). Aus Äthyljodid und Zink entsteht zunächst Äthylzinkjodid $C_2H_5 \cdot ZnI$, welches durch Destillation unter Bildung von Zinkdiäthyl und ZnI_2 zersetzt wird (vgl.: FR., *A.* **95**, 36; FI., CA., *G.* **22** II, 388; LACHMAN, *Am.* **24**, 33, 34). — Zinkdiäthyl entsteht auch durch Erhitzen von Quecksilberdiäthyl $Hg(C_2H_5)_2$ mit Zink in geschlossenem Gefäß auf 100° (FRANKLAND, DUPPA, *Soc.* **17**, 31; *A.* **130**, 120).

Darst. Man mischt in einem Glasrohr 100 Tle. Zinkstaub mit 12 Tln. möglichst fein gepulvertem Kupferoxyd und erhitzt ca. 20 Minuten in einem Verbrennungsofen unter Durchleiten von Wasserstoff, indem man das Rohr öfters um 90° dreht; ist nach dieser Zeit die Reduktion beendet, so läßt man im Wasserstoffstrom erkalten, füllt das entstandene Pulver in einer dünnen Schicht in einen ERLENMEYER-Kolben von 500 ccm Inhalt (für 150 g bis 250 g der Legierung), fügt die gleiche Menge Äthyljodid hinzu und erwärmt, nachdem man den Kolben mit einem langen Rückflußkühler versehen hat, auf dem Wasserbade, bis kein Äthyljodid mehr zurücktropft, was 30—60 Minuten erfordert; alsdann verbindet man den Kolben mit einem Kohlendioxyd-Behälter und einem als Rezipienten dienenden Fraktionierkolben, vertreibt durch einen CO_2-Strom die Luft aus dem Apparat, erhitzt in einem Ölbad auf 180—220° und fraktioniert in einer CO_2-Atmosphäre (LACHMAN, *Am.* **24**, 32; vgl. GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* **35**, 571).

Apparat zur Destillation von Zinkdiäthyl: KAULFUSS, *B.* **20**, 3104; SCHON, *J. pr.* [2] **51**, 100.

Über Vorsichtsmaßregeln bei Manipulationen mit Zinkdiäthyl s. LACHMAN, *Am.* **24**, 36.

Physikalische Eigenschaften. Zinkdiäthyl ist eine farblose Flüssigkeit von durchdringendem Geruch, die sich an der Luft entzündet (FRANKLAND, *A.* **95**, 42). Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei —28° (HAASE, *B.* **26**, 1053). Kp: 118° (FR., *A.* **95**, 39). D^{6}: 1,245 (GLADSTONE, *Soc.* **59**, 293); D^{18}: 1,182° (FR., *A.* **95**, 39). Brechungsvermögen: BLEEKRODE, *R.* **4**, 80. Molekularrefraktion und -dispersion: GL., *Soc.* **59**, 296. Bildungswärme: GUNTZ, *J.* **1887**, 242.

Chemisches Verhalten. Im Chlorgase entzündet sich das Zinkdiäthyl (F., *A.* **95**, 51). Brom und Jod wirken heftig ein; mäßigt man die Reaktion durch Anwendung einer stark abgekühlten äther. Lösung von Zinkdiäthyl, so entstehen Äthylbromid und Zinkbromid bezw. Äthyljodid und Zinkjodid (FR., *A.* **95**, 49, 51). — Zinkdiäthyl entzündet sich an der Luft (FR., *A.* **95**, 42). Eine Lösung von Zinkdiäthyl in Ligroin scheidet beim Einleiten von Luft die Verbindung $C_2H_5\cdot Zn\cdot O\cdot O\cdot C_2H_5$ als weißes Pulver ab, das beim Erhitzen verpufft, mit verd. Schwefelsäure kein Äthan, sondern Alkohol liefert und aus angesäuerter Jodkaliumlösung bei Luftabschluß Jod abscheidet (V. MEYER, DEMUTH, *B.* **23**, 396; vgl.: FR., *A.* **95**, 42; FR., DUPPA, *A.* **135**, 30). Reaktion von Schwefel mit Zinkdiäthyl: FR., *A.* **95**, 52. — Wasser zersetzt das Zinkdiäthyl äußerst heftig in Zinkhydroxyd und Äthan (FR., *A.* **85**, 360; **95**, 53). — Schwefeldioxyd bildet mit Zinkdiäthyl in Äther äthansulfinsaures Zink (WISCHIN, *A.* **139**, 367; vgl. HOBSON, *A.* **102**, 76); auch bei der sehr heftig unter starker Verkohlung verlaufenden Reaktion mit Schwefeltrioxyd wird Äthansulfinsäure gebildet (WI., *A.* **139**, 365). — Trocknes Ammoniakgas, in äther. Zinkdiäthyl geleitet, fällt amorphes Zinkamid $Zn(NH_2)_2$ (FR., *J. pr.* [1] **73**, 35; *J.* **1857**, 418). Einw. von Jodstickstoff auf Zinkdiäthyl: SILBERRAD, *Soc.* **87**, 59. Eine äther. Lösung von Zinkdiäthyl gibt mit Stickoxyd das Zinksalz des Äthylnitrosohydroxylamins (S. 569), das sich mit Zinkdiäthyl zu der Verbindung $Zn(C_2H_5)_2 + Zn(C_2H_5O_2N_2)_2$ (S. 675) vereinigt (FR., *A.* **99**, 345). — Phosphortrichlorid liefert mit Zinkdiäthyl eine Verbindung von Triäthylphosphin mit Zinkchlorid (CAHOURS, A. W. HOFMANN, *C. r.* **41**, 832; *J.* **1855**, 537; *A.* **104**, 7; *A. Spl.* **1**, 2). Arsentrichlorid liefert Triäthylarsin (CA., A. W. HO., *C. r.* **41**, 834; *J.* **1855**, 538; A. W. HO., *A.* **103**, 357). Mit Antimontrichlorid entsteht Triäthylstibin (A. W. HO., *A.* **103**, 357). Mit Siliciumtetrachlorid erhält man Siliciumtetraäthyl (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [4] **19**, 335; *A.* **127**, 31), mit Zinnchlorür Zinntetraäthyl (FRANKLAND, LAWRANCE, *Soc.* **35**, 130), mit Bleichlorid Bleitetraäthyl (BUCKTON, *A.* **109**, 223; **112**, 226; FRA., LA., *Soc.* **35**, 244). Mit Mercurochlorid oder Mercurichlorid erhält man Quecksilberdiäthyl $Hg(C_2H_5)_2$ (BUC., *A.* **109**, 219; *J.* **1858**, 390). Cuprichlorid reagiert mit Zinkdiäthyl unter Entwicklung von Äthan, Butan, Äthylen und Abscheidung von metallischem Kupfer (WANKLYN, CARIUS, *A.* **120**, 69); ähnlich verläuft die Reaktion mit Silberchlorid (BUC., *A.* **109**, 225; WAN., CA., *A.* **120**, 70), Ferrojodid (WAN., CA., *A.*, **120**, 71) und Zirkoniumchlorid (HINSBERG, *A.* **239**, 254). Reaktion mit Titantetrachlorid: PATERNÒ, PERATONER, *B.* **22**, 467.

Die Reaktion von Zinkdiäthyl mit tert. Butyljodid führt zu Trimethyläthylmethan (GORIAINOW, *A.* **165**, 107). Mit Vinylbromid entsteht α-Butylen (WURTZ, *A.* **152**, 22; vgl. CHAPMAN, *Soc.* **20**, 28; *A.* **144**, 255). Bei der Reaktion zwischen Zinkdiäthyl und Allyljodid entstehen Äthylen, Propylen, Pentan, Diallyl $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$, ein Kohlenwasserstoff C_5H_{10}, der wahrscheinlich als Penten-(1) aufzufassen ist, und andere Kohlenwasserstoffe (WURTZ, *A.* **123**, 203; **127**, 55; **148**, 136; vgl. WAGNER, SAIZEW, *A.* **179**, 304). Die Reaktion mit Methylenjodid führt zu Butan und Äthylen (LWOW, *Ж.* **3**, 170; *Z.* **1871**, 258; *J.* **1871**, 419). Mit Chloroform erhält man ein Amylen, wahrscheinlich $CH_3\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_3$, daneben entsteht etwas Propylen (RIETH, BEILSTEIN, *A.* **124**, 245). Mit Bromoform entstehen Propylen und Äthylbromid (ALEXEJEW, BEI., *Bl.* [2] **2**, 52; *J.* **1864**, 470). Mit Tetrachlormethan entstehen Äthylen und Propylen (RIETH, BEI., *A.* **124**, 242). — Zinkdiäthyl reagiert lebhaft auf Nitrosobenzol; als Hauptprodukte entstehen Phenylhydroxylamin und Azoxybenzol

(LACHMAN, *Am.* **21**, 437, 442; *Am. Soc.* **23**, 901). Zinkdiäthyl reagiert mit primären und sekundären Nitroparaffinen $R\cdot CH_2\cdot NO_2$ bezw. $RR'CH\cdot NO_2$ unter Entwicklung von Äthan und liefert bei nachheriger Zers. des Reaktionsproduktes mit Wasser höhere Nitroparaffine $R\cdot CH(NO_2)\cdot C_2H_5$ bezw. $RR'C(NO_2)\cdot C_2H_5$ und Dialkyl-hydroxylamine $R\cdot CH(C_2H_5)\cdot N(OH)\cdot C_2H_5$ bezw. $RR'C(C_2H_5)\cdot N(OH)\cdot C_2H_5$; so erhält man mit Nitroäthan das 2-Nitro-butan $CH_3\cdot CH(NO_2)\cdot C_2H_5$ und N-Äthyl-N-sek.-butylhydroxylamin $CH_3\cdot CH(C_2H_5)\cdot N(OH)\cdot C_2H_5$, mit 2-Nitro-propan das 2-Nitro-2-methyl-butan $(CH_3)_2C(NO_2)\cdot C_2H_5$ und N-Äthyl-N-tert.-amyl-hydroxylamin $(CH_3)_2C(C_2H_5)\cdot N(OH)\cdot C_2H_5$ (BEWAD, *J. pr.* [2] **63**, 96, 193; vgl. dazu: LACHMAN, *Am. Soc.* **23**, 897; MAMLOCK, WOLFFENSTEIN, *B.* **34**, 2499). Über die Reaktion mit Nitrobenzol s.: LACHMAN, *Am.* **21**, 439, 445; *Am. Soc.* **23**, 901; BEWAD, *J. pr.* [2] **63**, 238. Aus Zinkdiäthyl und 1-Brom-1-nitro-äthan erhält man 2-Nitro-butan (BEWAD, *Ж.* **20**, 133; *J. pr.* [2] **48**, 356). — Zinkdiäthyl wirkt auf hydroxylhaltige organische Verbindungen unter Gasentwicklung (C_2H_6) ein; das Ausbleiben dieser Reaktion kann als Beweis für Abwesenheit von OH-Gruppen betrachtet werden (JAPP, WILCOCK, *Soc.* **37**, 665 Anm.; JAPP, MILLER, *Soc.* **39**, 224 Anm.). Über die Einw. von Äthylalkohol auf Zinkdiäthyl vgl.: LISSENKO, *J.* **1864**, 470; DEMUTH, MEYER, *B.* **23**, 398. Die Reaktion von Zinkdiäthyl auf Alkylnitrite $R\cdot O\cdot NO$ führt zur Bildung von Diäthylhydroxylamin $(C_2H_5)_2N\cdot OH$ und des Alkohols $R\cdot OH$ (BEWAD, *J. pr.* [2] **63**, 95). Beim Erwärmen von Zinkdiäthyl mit Salpetersäureisoamylester tritt eine äußerst heftige Explosion ein (CHAPMAN, SMITH, *Soc.* **21**, 178; *J.* **1868**, 426). Die Reaktion mit Orthokieselsäuretetraäthylester und Natrium führt zu Triäthylmonosilan $SiH(C_2H_5)_3$, Tetraäthylmonosilan $Si(C_2H_5)_4$, Triäthylmonosilanoläthyläther $(C_2H_5)_3Si\cdot O\cdot C_2H_5$, dem Diäthyläther des Diäthylmonosilandiols $(C_2H_5)_2Si(O\cdot C_2H_5)_2$ und dem Äthylmonosilanorthosäure-triäthylester $C_2H_5\cdot Si\cdot(O\cdot C_2H_5)_3$ (LADENBURG, *A.* **164**, 301). — Aus Zinkdiäthyl und Chlordimethyläther $CH_2Cl\cdot O\cdot CH_3$ erhält man Methyl-propyläther; analog verläuft die Reaktion mit Chlormethyläthyläther $CH_2Cl\cdot O\cdot C_2H_5$ (HENRY, *C. r.* **113**, 369; *Bl.* [3] **7**, 150). Die Reaktion mit Acetaldehyd führt zu Methyläthylcarbinol (WAGNER, *Ж.* **8**, 39; *A.* **181**, 261), mit Acrolein zu Äthylvinylcarbinol (WA., *Ж.* **16**, 315; *B.* **17** Ref., 316). Dagegen werden Chloral und Butyrchloral von Zinkdiäthyl unter Entwicklung von C_2H_4 zu den entsprechenden primären Alkoholen (Trichloräthylalkohol bezw. Trichlorbutylalkohol) reduziert (v. GARZAROLLI-THURNLACKH, *A.* **210**, 63; **213**, 369; s. auch DELACRE, *C. r.* **104**, 1184; *Bl.* [2] **48**, 784). Mit Dichloracetal entstehen Propylen, Äthylchlorid und Diäthyläther (PATERNÒ, *A.* **150**, 134). Bei der Einw. von Zinkdiäthyl auf Aceton entstehen Mesityloxyd und andere Kondensationsprodukte (PAWLOW, *A.* **188**, 130). — Bei der Einw. von Zinkdiäthyl auf Malonester entsteht Phloroglucindicarbonsäurediäthylester (LANG, *B.* **19**, 2938; vgl. MOORE, *Soc.* **85**, 165). Die Reaktion mit Diäthyloxalat (FRANKLAND, *A.* **126**, 109; vgl. auch FRA., DUPPA, *A.* **135**, 29) oder auf Äthoxalylchlorid (HENRY, *B.* **5**, 950) führt zum α-Oxy-diäthyl-essigsäureäthylester. Die Reaktion mit Acetylchlorid führt je nach den Versuchsbedingungen zu Methyldiäthylcarbinol oder zu Methyl-äthylketon (FREUND, *A.* **118**, 3; BUTLEROW, *Z.* **1865**, 614). Beim längeren Stehen mit Isobutyrylchlorid wird Äthylen entwickelt, und man erhält nach Zers. mit Wasser Äthylisopropylketon, Äthylisopropylcarbinol und Diäthylisopropylcarbinol (GRIGOROWITSCH, PAWLOW, *Ж.* **23**, 162; *B.* **24** Ref., 667). Die Einw. von Benzoylchlorid führt zu Äthylphenylketon $C_2H_5\cdot CO\cdot C_6H_5$ (FREUND, *A.* **118**, 20; KALLE, *A.* **119**, 165). Bei der Reaktion von Zinkdiäthyl mit Säureanhydriden $(R\cdot CO)_2O$ werden gemischte Ketone $R\cdot CO\cdot C_2H_5$ erhalten (GRANICHSTÄDTEN, WERNER, *M.* **22**, 315); so erhält man mit Essigsäureanhydrid Methyl-äthylketon (GR., WE.). Durch Einw. von flüssigem Kohlendioxyd auf Zinkdiäthyl unter Druck erhält man propionsaures Zink (SCHMITT, *J. pr.* [2] **42**, 568). Läßt man 1 Vol. Zinkäthyl und 2 Vol. CS_2 sehr allmählich, erst bei 0°, dann bei 15—20°, 50—60° und zuletzt bei 100° aufeinander einwirken, so entsteht eine feste, braune Masse, $Zn(C_2H_5)_2+CS_2$ (GRABOWSKI, *A.* **138**, 165); sie ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Alkalien; mit Säuren liefert sie H_2S und eine ölige Verbindung $C_5H_{10}S$, welche auch bei der trocknen Destillation der Zinkverbindung entsteht, bei 130—150° siedet, mit einer alkoholischen Sublimatlösung Blättchen $C_5H_{10}S + HgCl_2 + HgS$, mit alkoholischem Silbernitrat mikroskopische Nadeln $C_5H_{10}O + Ag_2O + AgNO_3$ liefert (GR.). — Aus Zinkdiäthyl und Acetamid entstehen Zinkacetamid $Zn(NH\cdot CO\cdot CH_3)_2$ und Äthan (FRA., *J.* **1857**, 419; GAL, *Bl.* [2] **39**, 647); analog erhält man mit Oxamid Zinkoxamid neben Äthan (FRA., *J.* **1857**, 419; GAL, *Bl.* [2] **39**, 648). Zinkdiäthyl absorbiert Dicyan unter Bildung von Äthylcyanid (FRANKLAND, GRAHAM, *Soc.* **37**, 740). Auch mit Chlorcyan entsteht Äthylcyanid (GAL, *C. r.* **66**, 49; *A.* **147**, 127). Mit Jodcyan entstehen $Zn(CN)_2$ und C_2H_5I (CALMELS, *C. r.* **99**, 239; *Bl.* [2] **43**, 82). — Mit Äthylamin entsteht unter Äthan-Entwicklung $Zn(NH\cdot C_2H_5)_2$ (GAL, *Bl.* [2] **39**, 583) und mit Diäthylamin $Zn[N(C_2H_5)_2]_2$ (FRA., *J.* **1857**, 419; dagegen tritt mit Triäthylamin und Triäthylphosphin keine Reaktion ein (GAL, *Bl.* [2] **39**, 583). Feststellung der Abwesenheit von Amino- und Imino-gruppen auf Grund dieser Reaktionen: JAPP, WILCOCK, *Soc.* **37**, 665 Anm.; JAPP, MILLER, *Soc.* **39**, 224 Anm. Die Reaktion zwischen Zinkdiäthyl und Diphenylnitrosamin $(C_6H_5)_2N\cdot NO$ führt zum Diäthylhydroxylamin $(C_2H_5)_2N\cdot OH$ (LACHMAN, *Am.* **21**, 436; *B.* **33**,

1022). — Zinkdiäthyl liefert mit Methylquecksilberjodid Quecksilberdiäthyl und Zinkdimethyl (FRANKLAND, *A.* **111**, 57; *J.* **1859**, 413), mit Äthylquecksilberjodid Quecksilberdiäthyl (BUCKTON, *A.* **109**, 222; *J.* **1858**, 390), mit Diäthylzinndijodid $(C_2H_5)_2SnI_2$ Zinntetraäthyl (BUC., *A.* **109**, 225; F., *A.* **111**, 46). — Auf Alkylenoxyde und Paraldehyd wirkt Zinkdiäthyl nicht ein (GRANICHSTÄDTEN, WERNER, *M.* **22**, 323, 325). Auf Lactone wirkt Zinkdiäthyl beim Erwärmen unter Wasserentziehung und dementsprechend unter Entwicklung von Äthan ein; so erhält man mit Valerolacton unter Äthan-Entwicklung die Verbindung

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\ CO—O \\ O———C{=}C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_3 \end{array}$$

(Syst. No. 2740) (GRAN., WE., *M.* **22**, 326).

Verbindung von Zinkdiäthyl mit Natriumäthyl $(C_2H_5)_2Zn + C_2H_5Na$. *B.* Natrium löst sich in der Kälte in Zinkdiäthyl, indem Zink gefällt wird; die Lösung scheidet beim Abkühlen auf 0° die Verbindung $Zn(C_2H_5)_2 + NaC_2H_5$ ab (WANKLYN, *A.* **107**, 125; **108**, 70). — Tafeln, die bei 27° schmelzen, sich in Benzol lösen und sich bei der Destillation zersetzen (unter Abscheidung von Natrium und Zink). — Oxydiert sich äußerst leicht, wird durch Wasser sofort zersetzt und verbindet sich mit CO_2 zu propionsaurem Natrium (W., *A.* **107**, 125; **108**, 76). Beim Erhitzen mit Quecksilber und Zink entsteht Natriumamalgam und Zinkdiäthyl (W., *Soc.* **19**, 129; *A.* **140**, 354). Beim Erwärmen mit Kohlenoxyd erhält man Diäthylketon (W., *A.* **140**, 211).

Verbindung von Zinkdiäthyl mit Zinksalz des Äthylnitrosohydroxylamins (S. **569**) $Zn(C_2H_5)_2 + Zn(C_2H_5O_2N_2)_2$. *B.* Aus Zinkdiäthyl und Stickoxyd in äther. Lösung (FRANKLAND, *A.* **99**, 345). Aus Zinkdiäthyl und dem Zinksalz des Äthylnitrosohydroxylamins (F., *A.* **99**, 358). — Krystalle. Entzündet sich in größeren Mengen an der Luft. Wird durch Wasser sofort zersetzt unter Entwicklung von Äthan und Bildung eines basischen Zinksalzes des Äthylnitrosohydroxylamins.

3. Verbindungen $C_3H_8Zn = C_3H_7\cdot ZnH$.

1. *Verbindung* $C_3H_8Zn = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot ZnH$.

Zinkdipropyl, Zinkpropyl $C_6H_{14}Zn = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2Zn$. *B.* Man erhitzt Propyljodid mit Zinkfeile am Rückflußkühler, bis bei 130° kein Sieden mehr stattfindet, und destilliert dann im Ölbade (PAPE, *B.* **14**, 1873). Durch Erhitzen von 140 g Propyljodid, 280—350 g angeätzten Zinkspänen und 5 g Zinknatrium auf dem Wasserbade und nachfolgende Destillation des Reaktionsproduktes (SCHTSCHERBAKOW, Ж. **13**, 350; *J.* **1881**, 890; *B.* **14**, 1710). Durch Erhitzen von Propyljodid mit einem Zinkkupferpaar und Destillation des Reaktionsproduktes im Kohlendioxyd-Strome (GLADSTONE, TRIBE, *B.* **6**, 1136; vgl.: PAPE, *B.* **14**, 1873; HENRY, *C. r.* **113**, 370). Durch Erhitzen von Quecksilberdipropyl mit Zink im geschlossenen Rohr auf 120—130° (CAHOURS, *C. r.* **76**, 135, 751; *J.* **1873**, 518). — Kp: 146° (G., T., *B.* **6**, 1136), 148° (SCH.), 150° (PAPE, *B.* **14**, 1873); 158—160° (C., *C. r.* **76**, 751; *J.* **1873**, 518). — Wird durch Wasser unter Entwicklung von Propan zersetzt (C.). Phosphortrichlorid und Arsentrichlorid wirken unter Bildung von Tripropylphosphin bezw. Tripropylarsin (C.). Mit Trichlormonosilan erhält man Tripropylmonosilan und Siliciumtetrapropyl (PAPE, *A.* **222**, 359; *B.* **14**, 1873). Mit Tripropylzinnjodid entsteht Zinntetrapropyl (C.). Die Reaktion mit Aldehyden $R\cdot CHO$ führt nicht nur zu den sekundären Alkoholen $R\cdot CH(OH)\cdot C_3H_7$, sondern auch zu den primären Alkoholen $R\cdot CH_2\cdot OH$ (WAGNER, Ж. **16**, 283; *B.* **17** Ref., 317); so erhält man mit Acetaldeyd Methyl-propyl-carbinol und Äthylalkohol (W.). Die Einw. auf Chlordimethyläther $CH_2Cl\cdot O\cdot CH_3$ führt zu Methyl-n-butyläther; analog verläuft die Reaktion mit $CH_2Cl\cdot O\cdot C_2H_5$ (H., *C. r.* **113**, 369; *Bl.* [3] **7**, 150). Mit Acetylchlorid erhält man Methyl-propyl-carbinol unter Abspaltung von Propylen (MARKOWNIKOW, Ж. **15**, 406; *B.* **16**, 2284; s. dazu: WAGNER, Ж. **16**, 336; v. GARZAROLLI-THURNLACKH, *A.* **223**, 164). Die Reaktion mit Butyrylchlorid führt zu Dipropylcarbinol (SCHTSCHERBAKOW, Ж. **13**, 343; *J.* **1881**, 890; vgl. BOGOMOLEZ, *A.* **209**, 92).

2. *Verbindung* $C_3H_8Zn = (CH_3)_2CH\cdot ZnH$.

Zinkdiisopropyl, Zinkisopropyl $C_6H_{14}Zn = [(CH_3)_2CH]_2Zn$. *B.* Man kocht im Wasserbade 9 Stunden lang 170 g Isopropyljodid, gelöst in 100 g absol. Äther, mit 100 g angeätzten Zinkgranalien und 2—3 g Zinknatrium und destilliert aus dem Ölbad im Kohlendioxyd-Strome ab (RAGOSIN, Ж. **24**, 550; *B.* **26** Ref., 380). Zur Bildung vgl. auch GLADSTONE, TRIBE, *B.* **6**, 1135. — *Darst.* Man erhitzt 125 g Isopropyljodid mit 140 g Zinkstaub und so viel Zinkspänen, daß sie die Flüssigkeit überragen, im Wasserbade auf 40° und destilliert aus dem Sandbade ab (BOHM, Ж. **31**, 46; *C.* **1899** I, 1067). — Flüssig. Raucht an der Luft. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 135—137°; siedet unzersetzt bei 94—98° unter 40 mm Druck (R.). Entzündet sich nur schwer an der Luft (R.). Oxydiert sich an der Luft zu $Zn(OC_3H_7)_2$ (R.).

4. Verbindung $C_4H_{10}Zn = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot ZnH$.

Zinkdiisobutyl, Zinkisobutyl $C_8H_{18}Zn = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2Zn$. *B.* Beim Erhitzen von Quecksilberdiisobutyl und Zink in geschlossenem Rohr auf 130—150° (CAHOURS, *C. r.* **77**, 1406; *Bl.* [2] **21**, 357; *J. pr.* [2] **8**, 398; MARQUARDT, *B.* **21**, 2038). Man kocht Zink acht bis zehn Stunden lang mit Isobutyljodid im Wasserbade am Rückflußkühler, bis die Gasentwicklung aufhört, und destilliert rasch ab (v. GARZAROLLI-THURNLACKH, POPPER, *A.* **223**, 168; vgl. PONZIO, *G.* **30 II**, 24). — *Darst.* Man kocht 60 Stunden lang unter 30 mm Druck Quecksilberdiisobutyl mit überschüssigem granuliertem Zink im Wasserbade und destilliert dann das Reaktionsprodukt im Wasserstoffstrome (PONZIO, *G.* **30 II**, 25; *C.* **1900 II**, 624). — Flüssig. Kp_{734}: 165—167° (v. G.-T., POP.); Kp: 185° (M.), 165—167° (PONZIO, *G.* **30 II**, 25). Weniger leicht entzündlich als Zinkdipropyl (v. G.-T., POP.). — Liefert mit Acetaldehyd hauptsächlich Äthylalkohol neben wenig Isobutylalkohol (SSOKOLOW, Ж. **19**, 203; *J.* **1887**, 1351). Mit Isovalerylchlorid entsteht Diisobutylketon (PONZIO, *G.* **35 II**, 394).

5. Verbindung $C_5H_{12}Zn = (C_5H_{11})_2 \cdot ZnH$.

Zinkdiisoamyl, Zinkisoamyl $C_{10}H_{22}Zn = (C_5H_{11})_2Zn$. *B.* Aus Isoamyljodid und Zink bei 180° (FRANKLAND, *A.* **85**, 360). Durch Erhitzen von Quecksilberdiisoamyl mit Zink in geschlossenem Gefäß auf 130° (F., DUPPA, *A.* **130**, 122; MARQUARDT, *B.* **21**, 2038). — An der Luft rauchende Flüssigkeit. Entzündet sich nicht von selbst (F.; F., D.). Kp: 220° (F., D.), 210° (M.). D^0: 1,022 (F., D.). Die Reaktion mit Acetaldehyd führt zu Methylisoamyl-carbinol, Isoamylalkohol und Äthylalkohol (SSOKOLOW, Ж. **19**, 198; *J.* **1887**, 1351).

2. Verbindungen R·Zn·OH.

1. Methylzinkhydroxyd $CH_4OZn = CH_3 \cdot Zn \cdot OH$.

Methylzinkmethylat $C_2H_6OZn = CH_3 \cdot Zn \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Bei der Oxydation von Zinkdimethyl, das mit Methyljodid verdünnt ist, durch einen Luftstrom, oder bei der Einw. von wenig Methylalkohol auf Zinkdimethyl (BUTLEROW, *Z.* **1864**, 403; *J.* **1864**, 467). — Campherartig riechende, krystallinische Masse, der vielleicht etwas Zinkmethylat $Zn(O \cdot CH_3)_2$ beigemengt war. Zerfällt mit Wasser in Methan, Methylalkohol und Zinkhydroxyd.

Methylzinkäthylat $C_3H_8OZn = CH_3 \cdot Zn \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Zinkdimethyl auf Orthokieselsäuretetraäthylester (LADENBURG, *A.* **173**, 148). — Krystalle. Wird durch Wasser unter Abscheidung von ZnO zersetzt.

2. Äthylzinkhydroxyd $C_2H_6OZn = C_2H_5 \cdot Zn \cdot OH$.

Äthylzinkjodid $C_2H_5IZn = C_2H_5 \cdot ZnI$. *B.* Entsteht als primäres Reaktionsprodukt bei der Einw. von Zink auf Äthyljodid (vgl. dazu S. 672) (FILETI, CANTALUPO, *G.* **22 II**, 388; LACHMAN, *Am.* **24**, 33). Man läßt Äthyljodid mit Zinkspänen und etwas Zinkdiäthyl ca. 1 Woche, im geschlossenen Gefäß, bei gewöhnlicher Temperatur stehen (FI., CA., *G.* **22 II**, 388). Man erhitzt Äthyljodid mit Zinkstaub und Zinkspänen im Wasserbad am Rückflußkühler, dessen Ende in Quecksilber getaucht ist, auf 80—96°, bis kein Rückfließen mehr erfolgt, und kühlt langsam ab (SSIMONOWITSCH, Ж. **31**, 41; *C.* **1899 I**, 1066). Man erwärmt Äthyljodid mit einem Zinkkupferpaar gelinde 30 bis 60 Minuten im Wasserbade am Rückflußkühler (LACHMAN, *Am.* **24**, 33). — *Darst.* Äquivalente Mengen Zink und Äthyljodid werden mit dem gleichen Volum trocknen Äthers versetzt und am Rückflußkühler, nachdem die Luft im Apparat durch CO_2 verdrängt worden ist, auf dem Wasserbad erhitzt, bis alles Zink gelöst ist; nach dem Verdunsten des Äthers bleibt Äthylzinkjodid zurück (MICHAEL, *Am.* **25**, 423). Darst. einer äther. Lösung von Äthylzinkjodid: Man erwärmt in einer schräg gestellten Kühlerretorte und in einer CO_2-Atmosphäre ein Gemisch von 48 g Äthyljodid, 22 g granuliertem Zink, 15 g trocknem Äther und einigen Tropfen Zinkdiäthyl (MICHAEL, *B.* **39**, 2144). Reindarstellung von Äthylzinkjodid durch Umkrystallisieren aus heißem Äthyljodid: GWOSDOW, Ж. **35**, 342; *C.* **1903 II**, 339. — Weiße Krystalle. Zersetzt sich bei der Destillation im CO_2-Strom in Zinkdiäthyl und Zinkjodid (FI., CA.). Beim Erhitzen mit Zinnpulver entsteht Zinntetraäthyl (LETTS, COLLIE, *J.* **1886**, 1601). Durch Einw. von Isobutyljodid auf Äthylzinkjodid erhält man Trimethyläthylmethan, Äthylen und Isobutylen (SSIMONOWITSCH, Ж. **31**, 41; *C.* **1899 I**, 1066). Bei der Reaktion mit Allyljodid entstehen Äthyljodid und Diallyl, ferner symm. Methyläthyläthylen, Äthylen und Propylen (G., Ж. **35**, 340;

C. **1903** II, 339). Äthylzinkjodid liefert mit Nitroäthan β-Äthyl-β-sek.-butyl-hydroxylamin (S. 538) (BEWAD, *B.* **40**, 3072; Ж. **39**, 958; *C.* **1908** I, 115), mit Isoamylnitrit β.β-Diäthylhydroxylamin (BE.). Die Reaktion mit Butyrylchlorid führt zu Hexanon-(3) (MICHAËL, *B.* **39**, 2144). Mit Benzoylchlorid wird Äthyl-phenyl-keton erhalten (MI., *Am.* **25**, 423). Bei der Reaktion zwischen Äthylzinkjodid und Malonsäurediäthylester entstehen Äthylmalonsäurediäthylester und geringe Mengen Diäthylmalonsäurediäthylester (MI., *Am.* **25**, 424). Äthylzinkjodid reagiert nicht mit CO_2 (ZELINSKY, *B.* **35**, 2694).

Äthylzink-trichloräthylat $C_4H_7OCl_3Zn = C_2H_5\cdot Zn\cdot O\cdot CH_2\cdot CCl_3$. *B.* Aus Zinkdiäthyl und Chloral in Äther (v. GARZAROLLI-THURNLACKH, *A.* **210**, 64; DELACRE, *Bl.* [2] **48**, 785). — Krystalle. Liefert mit Wasser Trichloräthylalkohol (v. G.-T.). Mit Chloral in Äther entsteht die Zinkverbindung des Trichloräthylalkohols $(CCl_3\cdot CH_2\cdot O)_2Zn$ (D.).

3. **Isopropylzinkhydroxyd** $C_3H_8OZn = (CH_3)_2CH\cdot Zn\cdot OH$. — Isopropylzinkjodid $C_3H_7IZn = (CH_3)_2CH\cdot ZnI$. *B.* Man erhält die äther. Lösung von Isopropylzinkjodid durch Einw. von Zink auf Isopropyljodid und Extraktion des Reaktionsproduktes mit Äther (BEWAD, *B.* **40**, 3066; Ж. **39**, 950; *C.* **1908** I, 115). — Liefert mit Isoamylnitrit in Äther N.N-Diisopropyl-hydroxylamin; mit Nitroäthan N-Isopropyl-N-[α.β-dimethyl-propyl]-hydroxylamin (S. 539).

XXXIV. C-Cadmium-Verbindungen.

Cadmiumdimethyl, Cadmiummethyl $C_2H_6Cd = (CH_3)_2Cd$. *B.* Entsteht in äußerst geringer Menge neben CdI_2 und C_2H_6 bei 20—25-stdg. Erhitzen von Cadmium mit Methyljodid auf 110° (LÖHR, *A.* **261**, 50). — Sehr unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 104—105° (?). — Oxydiert sich an der Luft sofort zu $Cd(OCH_3)_2$. Wird durch Wasser heftig zersetzt.

Cadmiumdiäthyl, Cadmiumäthyl $C_4H_{10}Cd = (C_2H_5)_2Cd$. *B.* Entsteht in höchst geringer Menge aus Cadmiumblech und Äthyljodid (WANKLYN, *J.* **1856**, 553; LÖHR, *A.* **261**, 62). — Entzündet sich an der Luft.

XXXV. C-Quecksilber-Verbindungen.

„Mercarbide" nennt K. A. Hofmann (*B.* **33**, 1334) alle Substanzen, welche eine oder mehrere, vollkommen durch 3 Hg-Atome substituierte Methylgruppen enthalten.

1. Verbindungen, die vom Typus R·HgH ableitbar sind.

(Vgl. Leitsätze, Bd. I, S. 10—11, § 12a.)

A. Derivate der Kohlenwasserstoffe.

1. Verbindungen, die vom Typus $C_nH_{2n+1}\cdot HgH$ ableitbar sind.

Quecksilberdimethyl $C_2H_6Hg = (CH_3)_2Hg$. *B.* Durch Destillation von Methylquecksilberjodid $CH_3\cdot HgI$ (S. 681) mit festem Cyankalium (Buckton, *A.* **108**, 103; *J.* **1858**, 388). Beim Destillieren von Methylquecksilberjodid mit Zinkdimethyl (Bu., *A.* **109**, 222; *J.* **1858**, 390). Quecksilberdimethyl entsteht auch (neben gasförmigen Produkten) bei der Destillation von Methylquecksilberjodid mit granuliertem Zink (Bu., *Soc.* **16**, 21; *J.* **1863**, 469). — *Darst.* Man schüttelt ein Gemisch von 10 Tln. Methyljodid und 1 Tl. Essigester mit 0,2%igem Natriumamalgam unter Wasserkühlung (Frankland, Duppa, *Soc.* **16**, 416, 424; *A.* **130**, 105, 117). — Flüchtige Flüssigkeit von schwach süßlichem Geruch. Kp: 93—96°; leicht löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Wasser (Bu., *A.* **108**, 103; *J.* **1858**, 388). $D_4^{22,2}$: 2,95412; $n_\alpha^{22,2}$: 1,52780; $n_D^{22,2}$: 1,53266; $n_\gamma^{22,2}$: 1,55588 (Ghira, *R. A. L.* [5] **3** I, 298; *G.* **24** I, 311). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 430,8 Calorien (Berthelot, *C. r.* **129**, 918). Dielektrizitätskonstante: Mathews, *C.* **1906** I, 224. — Wird durch Kaliumpermanganatlösung zu (nicht isoliertem) Methylquecksilberhydroxyd oxydiert (Seidel, *J. pr.* [2] **29**, 135). Die alkoh. Lösung des Quecksilberdimethyls wird von Natrium unter Bildung von Quecksilber zersetzt (Chapman, *Soc.* **19**, 150; *A.* **139**, 128). Beim Erhitzen von Quecksilberdimethyl mit Zink auf 120° entstehen Zinkdimethyl und Quecksilber (F., D., *Soc.* **17**, 30; *A.* **130**, 118). Verhalten gegen Argon und gegen Stickstoff unter der Wirkung dunkeler elektrischer Entladungen: Berthelot, *C. r.* **129**, 378. Mit Stickstoffdioxyd in Äther bei —20° entstehen Dioxybiuret (Bd. III, S. 96—97) und Methylquecksilbernitrat (Bamberger, Müller, *B.* **32**, 3549). Jod wirkt auf Quecksilberdimethyl lebhaft ein unter Bildung von Methylquecksilberjodid und Äthan (Buckton, *A.* **108**, 105; *J.* **1858**, 389). Bei der Einw. von konz. Salzsäure entstehen Methan und Methylquecksilberchlorid (Bu., *A.* **108**, 105; *J.* **1858**, 389). Konz. Essigsäure wirkt bei 130° ein unter Bildung des Methylquecksilberacetats (Otto, *A.* **154**, 198). Durch Einw. von Phosphortrichlorid entsteht Methylquecksilberchlorid (Buckton, *A.* **108**, 105; *J.* **1858**, 389). Quecksilberdimethyl wirkt heftig auf Antimontrichlorid ein unter Bildung einer Verbindung von Methylquecksilberchlorid mit $(CH_3)_3SbCl_2$ (Bu., *Soc.* **16**, 22; *J.* **1863**, 470). Es gibt mit Quecksilberjodid Methylquecksilberjodid (Bu., *A.* **108**, 105; *J.* **1858**, 389). Liefert bei der Einw. von Natrium und Kohlendioxyd in Äther Essigsäure (Schorigin, *B.* **41**, 2722). — Die Dämpfe des Quecksilberdimethyls verursachen nach einem langen Latenzstadium sehr schwere und eigenartige Giftwirkungen auf das Zentralnervensystem (Edwards, zitiert bei Hepp, *A. Pth.* **23**, 113).

Quecksilberdiäthyl $C_4H_{10}Hg = (C_2H_5)_2Hg$. *B.* In geringer Menge durch Destillation von Äthylquecksilberjodid (S. 682) mit Cyankalium (BUCKTON, *A.* **109**, 218; *J.* **1858**, 389). Aus Äthylquecksilberchlorid und alkal. Zinnoxydul-Lösung, neben Quecksilber (DIMROTH, *C.* **1901** I, 451; *B.* **35**, 2853 Anm. 3). Beim Eintragen von Mercurichlorid oder Mercurochlorid in Zinkdiäthyl unter Kühlung (BU., *A.* **109**, 219, 221; *J.* **1858**, 390). Beim Destillieren von Äthylquecksilberjodid mit Zinkdiäthyl (BU., *A.* **109**, 222; *J.* **1858**, 390). Entsteht neben Zinkdimethyl durch Einw. von Methylquecksilberjodid auf Zinkdiäthyl (FRANKLAND, *A.* **111**, 57; *J.* **1859**, 413). Neben Diallyl und Quecksilber aus Allylquecksilberjodid und Zinkdiäthyl (KRASSOWSKI, *Z.* **1870**, 528; *B.* **3**, 625; OPPENHEIM, *B.* **4**, 671). — *Darst.* Man übergießt 0,2 $^0/_0$iges Natriumamalgam mit Äthyljodid (FRANKLAND, DUPPA, *Soc.* **16**, 418, 424; *A.* **130**, 109, 117) oder Äthylbromid (CHAPMAN, *Soc.* **19**, 150; *A.* **139**, 128), dem ein Zehntel seines Gewichtes Essigester zugesetzt ist. — Bewegliche Flüssigkeit von penetrantem Geruch; bei gewöhnlicher Temp. ziemlich flüchtig (HEPP, *A. Pth.* **23**, 94). Kp: 159° (F., D., *Soc.* **16**, 419; *A.* **130**, 109). Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther (BU., *A.* **109**, 220; *J.* **1858**, 390). $D_4^{23,2}$: 2,42346; $n_\alpha^{23,2}$: 1,53519; $n_D^{23,2}$: 1,53990; $n_\gamma^{23,2}$: 1,56240 (GHIRA, *R. A. L.* [5] **3** I, 298; *G.* **24** I, 311). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 733,6 Cal. (BERTHELOT, *C. r.* **129**, 918). Dielektrizitätskonstante: WALDEN, *Ph. Ch.* **46**, 180. — Der Dampf zersetzt sich beim Überhitzen unter Abscheidung von Quecksilber (BU., *A.* **109**, 220; *J.* **1858**, 390). Quecksilberdiäthyl wird beim Kochen mit $KMnO_4$-Lösung zu Äthylquecksilberhydroxyd $C_2H_5 \cdot Hg \cdot OH$ oxydiert (SEIDEL, *J. pr.* [2] **29**, 134). Durch 36-stdg. Erhitzen mit Zink auf 100° tritt quantitative Umsetzung zu Quecksilber und Zinkdiäthyl ein; ähnlich wirken Cadmium und Wismut, während Eisen, Kupfer, Silber und Gold keine metallorganischen Umsetzungsprodukte liefern (FRANKLAND, DUPPA, *Soc.* **17**, 31, 35; *A.* **130**, 121, 125). Beim Erhitzen mit Beryllium auf 135° entsteht Berylliumdiäthyl (CAHOURS, *C. r.* **76**, 1383; *J.* **1873**, 520). Einw. von Natrium auf Quecksilberdiäthyl: BU., *A.* **112**, 222; *Soc.* **16**, 20; *J.* **1859**, 408; **1863**, 469; CHAPMAN. In Chlorgas entzündet sich Quecksilberdiäthyl; mit Brom oder Jod unter Wasser zusammengebracht liefert es Äthylquecksilberhalogenid und Äthylhalogenid (BU., *A.* **112**, 221; *J.* **1859**, 408). Verhält sich beim Erwärmen mit Salzsäure oder Schwefelsäure dem Quecksilberdimethyl analog (BU., *A.* **109**, 220; **112**, 221; *J.* **1858**, 390; **1859**, 408). Beim Erhitzen mit Phosphortrichlorid wird Äthyldichlorphosphin $C_2H_5 \cdot PCl_2$ gebildet (GUICHARD, *B.* **32**, 1574; vgl. MICHAELIS, *B.* **13**, 2174). Mit überschüssigem $AsCl_3$ entsteht Äthyldichlorarsin (LA COSTE, *A.* **208**, 33); mit $SbCl_3$ entstehen Triäthylstibin und Äthylquecksilberchlorid (BU., *Soc.* **16**, 22; *J.* **1863**, 470). Beim Erhitzen einer alkoh. Lösung von Quecksilberdiäthyl mit (etwas weniger als der berechneten Menge) Mercurichlorid entsteht Äthylquecksilberchlorid (FR., *A.* **111**, 60; *J.* **1859**, 413 Anm.). Mit Jodoform entstehen bei 90° Acetylen, Äthylen, Äthylquecksilberjodid und Äthyljodid (SUIDA, *M.* **1**, 716). Beim Erhitzen von Allyljodid mit Quecksilberdiäthyl auf 120—150° entstehen Diallyl, Äthylquecksilberjodid und Äthyljodid (SUI.). Beim Erhitzen der äther. Lösung von Quecksilberdiäthyl mit Natrium im CO_2-Strom entsteht Propionsäure (SCHORIGIN, *B.* **41**, 2722). Quecksilberdiäthyl liefert bei der Einw. auf Natrium und Benzophenon in Äther im Wasserstoff- oder Stickstoffstrom Äthyldiphenylcarbinol (Syst. No. 539); unter denselben Bedingungen entsteht mit Natrium und Benzoesäuremethylester Diäthylphenylcarbinol (Syst. No. 533) und mit Natrium und Benzaldehyd Äthylphenylcarbinol (Syst. No. 530) (SCHORIGIN, *B.* **41**, 2719). Quecksilberdiäthyl reagiert mit Phenyljodidchlorid $C_6H_5ICl_2$ unter Bildung von Äthylquecksilberchlorid, Jodbenzol und Äthylchlorid (WILLGERODT, *B.* **31**, 921). — Quecksilberdiäthyl ist sehr giftig (KÁLMÁN, *Jahresber. über d. Leist. u. Fortschr. d. ges. Medizin* **10** I, 466; HEPP, *Zentralbl. f. klinische Medizin* **6**, 666). Symptomatisch dem Quecksilberdimethyl ähnlich (HEPP, *A. Pth.* **23**, 113, 128); Schicksal im Organismus: HEPP, *A. Pth.* **23**, 123.

Quecksilberdipropyl $C_6H_{14}Hg = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2Hg$. *B.* Durch Einw. von 0,2 $^0/_0$igem Natriumamalgam auf 200 g Propyljodid und 30 g Essigester (SCHTSCHERBAKOW, Ж. **13**, 353; *C.* **1881**, 620; vgl. CAHOURS, *C. r.* **76**, 134; *J.* **1873**, 517). — Bewegliche Flüssigkeit von schwachem, beim Erwärmen penetrantem Geruch. Kp: 179—182° (SCH.); 189—191° (C., *C. r.* **76**, 134; *J.* **1873**, 517). Fast unlöslich in Wasser, leichter in Alkohol, sehr leicht löslich in Äther; D^{16}: 2,124 (C., *C. r.* **76**, 134; *J.* **1873**, 517). Zersetzt sich teilweise bei der Destillation unter Quecksilber-Abscheidung (SCH.). — Jod gibt neben Propyljodid je nach der Menge Propylquecksilberjodid oder Quecksilberjodid (C., *C. r.* **76**, 749; *J.* **1873**, 517). Beim Kochen mit Säuren entstehen Propylquecksilbersalze und Propan (C., *C. r.* **76**, 749; *J.* **1873**, 517). Beim Erhitzen mit Zink auf 120° entsteht Zinkdipropyl (C., *C. r.* **76**, 135, 751; *J.* **1873**, 518; SCH.). Mit Aluminium entsteht bei 130° Aluminiumtripropyl (C., *C. r.* **76**, 752; *J.* **1873**, 518); mit Beryllium entsteht Berylliumdipropyl (C., *C. r.* **76**, 1383; *J.* **1873**, 520).

Quecksilber-di-sek.-butyl $C_8H_{18}Hg = [C_2H_5 \cdot CH(CH_3)]_2Hg$. *B.* Entsteht durch Elektrolyse von Methyläthylketon an der Quecksilber-Kathode bei ca. 50° bei Anwendung

von 20%iger Schwefelsäure als Anodenflüssigkeit und 30%iger Schwefelsäure als Kathodenflüssigkeit (TAFEL, *B.* **39**, 3628). — Farblose Flüssigkeit. $Kp_{0,3}$: 46°; Kp_{15}: 91—93°. Zersetzt sich beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck. — Gibt mit Jod sek. Butylquecksilberjodid und sek. Butyljodid.

Quecksilberdiisobutyl $C_8H_{18}Hg = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_2Hg$. *B.* Durch Einw. von $0,2\%$igem Natriumamalgam auf Isobutyljodid bei Gegenwart von Essigester (CHAPMAN, SMITH, *Soc.* **22**, 163; *J.* **1869**, 363; CAHOURS, *C. r.* **77**, 1405; *J. pr.* [2] **8**, 397; SSOKOLOW, Ж. **19**, 202; MARQUARDT, *B.* **21**, 2037; PONZIO, *G.* **30** II, 24). — Flüssig. Mit Wasserdämpfen flüchtig; erleidet beim Destillieren für sich Zers. (CH., SM.). Kp: 205—207° (C.); 196° (Zers.) (Ss.); Kp_{90}: 135° (P.); Kp_{70}: ca. 140° (M.). D^0: 1,747; D^{16}: 1,719 (CH., SM.); D^{15}: 1,835 (C.).

Quecksilberdiisoamyl $C_{10}H_{22}Hg = (C_5H_{11})_2Hg$. *B.* Durch Einw. von $0,2\%$igem Natriumamalgam auf Isoamyljodid bei Gegenwart von Essigester (FRANKLAND, DUPPA, *Soc.* **16**, 420; *A.* **130**, 110). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt, ist aber mit Wasserdämpfen flüchtig (F., D.). Kp_{70}: 172° (MARQUARDT, *B.* **21**, 2038). D^0: 1,6663 (F., D.).

Quecksilber-di-n-octyl $C_{16}H_{34}Hg = (CH_3\cdot[CH_2]_7)_2Hg$. *B.* Durch Einw. von Natriumamalgam auf n-Octyljodid bei Gegenwart von Essigester (EICHLER, *B.* **12**, 1880). — Flüssig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol. D^{17}: 1,342. — Zerfällt bei 200° in Quecksilber und Di-n-octyl.

2. Verbindungen, die vom Typus $C_nH_{2n-1}\cdot HgH$ ableitbar sind.

Quecksilber-bis-trichlorvinyl, Mercuritrichloräthylenid $C_4Cl_6Hg = (CCl_2:CCl)_2Hg$ s. Bd. I, S. 187.

Quecksilber-bis-tribromvinyl, Mercuritribromäthylenid $C_4Br_6Hg = (CBr_2:CBr)_2Hg$ s. Bd. I, S. 192.

3. Verbindungen, die vom Typus $C_nH_{2n-3}\cdot HgH$ ableitbar sind.

Mercuri-chloracetylenid $C_4Cl_2Hg = (CCl:C)_2Hg$ s. Bd. I, S. 245.

Quecksilbercarbide C_2Hg_2, C_2Hg u. a. s. Bd. I, S. 243.

B. Derivate der Carbonsäuren.

1. Derivat der Propionsäure $C_3H_6O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

$\beta.\beta'$-Quecksilber-dipropionsäure $C_6H_{10}O_4Hg = Hg(CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht aus 1 Mol.-Gew. β-Jod-propionsäure-äthylester, gelöst in reinem Äther, und $^1/_2\%$igem Natriumamalgam (1,1 Mol.-Gew. Natrium) unter Kühlung; man verseift mit n-Natronlauge (E. FISCHER, *B.* **40**, 387). — Farb- und geruchlose Prismen (aus heißem Wasser). F: 148,5—149,5° (korr.). Leicht löslich in warmem Alkohol, ziemlich leicht in heißem Essigester und Aceton, schwer in Äther und Chloroform. Die wäßr. Lösung gibt beim Erhitzen mit der 10fachen Menge Wasser auf 100° Propionsäure und eine Verbindung $[C_3H_4O_2Hg]_x$ (S. 688). Die warme alkoh. Lösung entfärbt Jod; mit überschüssigem Jod entsteht HgI_2. Gibt beim Aufkochen mit sehr wenig Bromwasserstoffsäure (D: 1,51) eine krystallinische Masse (Bromquecksilberpropionsäure?). Scheint nicht giftig zu wirken. — $Ag_2C_6H_8O_4Hg$. Farbloser amorpher Niederschlag.

2. Derivat der Malonsäure $C_3H_4O_4 = CH_2(CO_2H)_2$. (Vgl. dazu auch Bd. III, S. 768.)

Quecksilberdimalonsäure-tetramethylester $C_{10}H_{14}O_8Hg = Hg[CH(CO_2\cdot CH_3)_2]_2$. *B.* Durch Schütteln von Malonsäuredimethylester in Wasser mit Quecksilberoxyd bei 37°

(SCHRAUTH, SCHOELLER, *B.* **41**, 2089). — Farblose Täfelchen (aus Chloroform durch Äther). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 127° (korr.), erstarrt wenige Grade höher zu einer undurchsichtigen Masse, die sich erst bei hoher Temperatur zersetzt. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Essigester, Aceton. — Halogene und Halogenwasserstoffsäuren spalten leicht Quecksilber als Halogenid ab. Aus der wäßr. Suspension fällt Ammoniumsulfid Quecksilbersulfid. Durch Schütteln mit n-NaOH und Ansäuern mit H_2SO_4 erhält man Hydroxymercuriessigsäureanhydrid (S. 688).

3. Derivat der Acetessigsäure $C_4H_6O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Verbindung $C_{18}H_{26}O_9Hg_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot Hg \cdot C(CO \cdot CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot Hg \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ s. Bd. III, S. 652, Zeile 6 v. o.

2. Verbindungen R·Hg·OH, Hydroxymercuri-Verbindungen.

A. Mono-hydroxymercuri-kohlenwasserstoffe.

1. Verbindungen $C_nH_{2n+1} \cdot Hg \cdot OH$, Hydroxymercuri-alkane, Alkylquecksilberhydroxyde.

1. Hydroxymercuri-methan, Methylquecksilberhydroxyd $CH_4OHg = CH_3 \cdot Hg \cdot OH$. *B.* Die (nicht isolierte) Base entsteht bei der Einw. wäßr. Permanganatlösung auf Dimethylquecksilber (SEIDEL, *J. pr.* [2] **29**, 135). Das Chlorid bildet sich bei der Einw. von konz. Salzsäure oder von Phosphortrichlorid auf Quecksilberdimethyl (BUCKTON, *A.* **108**, 105; *J.* **1858**, 389). Das Jodid entsteht aus Methyljodid und Quecksilber im Sonnenlicht (FRANKLAND, *A.* **85**, 361; *J.* **1852**, 474) sowie aus Quecksilberdimethyl und Quecksilberjodid oder Jod (BU., *A.* **108**, 105; *J.* **1858**, 389). Das Acetat entsteht durch Einw. von konz. Essigsäure auf Quecksilberdimethyl bei 120—130° (OTTO, *A.* **154**, 198).

Beim Destillieren von Methylquecksilberjodid mit Kaliumcyanid (oder Kali, Kalk) (BU., *A.* **108**, 103; *J.* **1858**, 388) oder mit Zink (BU., *Soc.* **16**, 21; *J.* **1863**, 469) entsteht Quecksilberdimethyl. Bei der Destillation von Methylquecksilberjodid mit Zinkdimethyl entstehen Quecksilberdimethyl und Zinkjodid (BU., *A.* **109**, 222; *J.* **1858**, 390); bei der Umsetzung mit Zinkdiäthyl entstehen Zinkjodid, Zinkdimethyl und Quecksilberdiäthyl (FRANKLAND, *A.* **111**, 57; *J.* **1859**, 413).

Methylquecksilberchlorid. Blättchen. F: 170° (SEIDEL). D: 4,063 (SCHRÖDER, *B.* **12**, 563). Leitfähigkeit seiner Lösung in flüssigem Ammoniak: FRANKLIN, *Ph. Ch.* **69**, 299. — Methylquecksilberjodid $CH_3 \cdot HgI$. Sublimierbare Blättchen. F: 143° (FRANKLAND, *A.* **85**, 363; *J.* **1852**, 574). Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, sehr leicht in Äther. — Methylquecksilbernitrat $CH_3 \cdot Hg \cdot NO_3$. Blättchen. F: 100° (STRECKER, *A.* **92**, 79). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Methylquecksilbersulfat $(CH_3 \cdot Hg)_2SO_4$. Krystalle (BU., *A.* **108**, 105; *J.* **1858**, 389). Giftwirkung: HEPP, *Zentralbl. f. klinische Medizin* **6**, 666. — Methylquecksilberacetat $CH_3 \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Tafeln (aus Eisessig). F: 142—143° (OTTO, *A.* **154**, 198). Fast unlöslich in siedendem Wasser, leichter in Alkohol und siedender Essigsäure.

Chlormethylquecksilberjodid $CH_2Cl \cdot HgI$ und ähnliche Verbindungen s. Bd. I, S. 592.

2. Hydroxymercuri-äthan, Äthylquecksilberhydroxyd $C_2H_6OHg = C_2H_5 \cdot Hg \cdot OH$. *B.* Das Hydroxyd entsteht durch Kochen von Quecksilberdiäthyl mit Kaliumpermanganatlösung (SEIDEL, *J. pr.* [2] **29**, 134). Das Jodid entsteht aus Quecksilber und Äthyljodid im zerstreuten Tageslicht, aber nicht an der Sonne, weil es durch direktes Sonnen-

licht unter Bildung von Quecksilberjodid zersetzt wird (STRECKER, *A.* **92**, 75; *J.* **1854**, **541**). Das Jodid entsteht ferner aus Quecksilberdiäthyl und Jod (BUCKTON, *A.* **112**, 221; *J.* **1859**, 408). Quecksilberdiäthyl addiert beim Erwärmen in alkoh. Lösung 1 Mol.-Gew. Mercurichlorid zu Äthylquecksilberchlorid (FRANKLAND, *A.* **111**, 60; *J.* **1859**, 413 Anm.). Das Chlorid bildet sich ferner aus Quecksilberdiäthyl durch Einw. heißer starker Salzsäure (BU., *A.* **109**, 220; *J.* **1858**, 390), durch Einw. von Antimontrichlorid (BU., *Soc.* **16**, **22**; *J.* **1863**, 470), von Phenyljodidchlorid $C_6H_5ICl_2$ (WILLGERODT, *B.* **31**, 921). Äthylquecksilberbromid bezw. -chlorid entsteht aus alkoh. Mercurichlorid bezw. -bromid und überschüssigem Wismuttriäthyl in der Wärme (DÜNHAUPT, *J. pr.* [1] **61**, 415, 425; *A.* **92**, 375, 379). Äthylquecksilberchlorid wird durch Silberoxyd in siedendem Alkohol in die freie Base übergeführt (DÜ., *J. pr.* [1] **61**, 428; *A.* **92**, 381).

Äthylquecksilberhydroxyd ist eine ölige, stark basische Flüssigkeit. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (DÜ.). Elektrische Leitfähigkeit der freien Base: BREDIG, *Ph. Ch.* **13**, 303. — Treibt Ammoniak aus seinen Salzen aus, fällt Tonerde und andere Metalloxyde aus ihren Salzen (DÜ.). Wird durch alkal. Zinnoxydul-Lösung zu Quecksilberdiäthyl und Quecksilber reduziert (DIMROTH, *C.* **1901** I, 451; *B.* **35**, 2853 Anm.). Das Jodid liefert mit Zinkdiäthyl Zinkjodid und Quecksilberdiäthyl (BUCKTON, *A.* **109**, 222; *J.* **1858**, 390).

Chlorid $C_2H_5 \cdot HgCl$. Silberglänzende Blättchen (aus Alkohol). F: 190° (SEIDEL, *J. pr.* [2] **29**, 135), 190—193° (WILLGERODT, *B.* **31**, 921). Sublimiert bei gelinder Wärme; leicht löslich in siedendem Alkohol, schwer in Äther, fast unlöslich in Wasser (DÜNHAUPT, *J. pr.* [1] **61**, 423; *A.* **92**, 379). D: 3,482 (SCHRÖDER, *B.* **12**, 563). — Bromid $C_2H_5 \cdot HgBr$. Sehr ähnlich dem Chlorid (DÜ.). — Jodid $C_2H_5 \cdot HgI$. Farblose irisierende Blättchen (aus Äther-Alkohol) von sehr haftendem Geruch. Unzersetzt flüchtig (STR.; DÜ.); sublimiert bei 100°; schwer löslich in Wasser; zersetzt sich am Licht (STR.). — Sulfid $(C_2H_5 \cdot Hg)_2S$. Gelblicher Niederschlag. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Ammoniumsulfid (DÜ.). — Sulfat $(C_2H_5 \cdot Hg)_2SO_4$. Blättchen (DÜ.). — Nitrat $C_2H_5 \cdot Hg \cdot NO_3$. Prismen (STR.), talgartige Masse (DÜ.). Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol (STR.). — Acetat $C_2H_5 \cdot Hg \cdot O_2C \cdot CH_3$. F: 178° (OTTO, *A.* **154**, 199).

3. **α-Hydroxymercuri-propan, Propylquecksilberhydroxyd** $C_3H_8OHg = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot OH$. *B.* Haloidsalze sowie Acetat entstehen aus Quecksilberdipropyl und den entsprechenden Säuren; das Jodid bildet sich außerdem aus Quecksilberdipropyl und 1 Mol.-Gew. Jod; es wird durch feuchtes Silberoxyd in das Hydroxyd übergeführt (CAHOURS, *C. r.* **76**, 135, 749, 750; *J.* **1873**, 517, 518). — Krystallinische Masse. — Salze: C., *C. r.* **76**, 749; *J.* **1873**, 517. — Chlorid $C_3H_7 \cdot HgCl$. Schuppen. — Bromid $C_3H_7 \cdot HgBr$. Schuppen. — Jodid $C_3H_7 \cdot HgI$. Farblose Schuppen (aus Alkohol) von unangenehmem Geruch. — Acetat $C_3H_7 \cdot Hg \cdot O_2C \cdot CH_3$. Tafeln.

4. **β-Hydroxymercuri-butan, sek. Butylquecksilberhydroxyd** $C_4H_{10}OHg = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot Hg \cdot OH$. Nur als Jodid bekannt. — Jodid $C_4H_9 \cdot HgI$. *B.* Durch Behandeln von Quecksilberdi-sek.-butyl mit Jod in Äther (TAFEL, *B.* **39**, 3631). Farblose, sehr unbeständige Krystalle, die sich rasch gelb färben.

5. **Isoamylquecksilberhydroxyd** $C_5H_{12}OHg = C_5H_{11} \cdot Hg \cdot OH$. Nur in Form von Salzen bekannt. — *B.* Das Chlorid entsteht aus Quecksilberdiisoamyl und Chlorgas oder alkoh. Mercurichlorid; das Jodid beim Behandeln von Quecksilberdiisoamyl erst mit Jod in Alkohol, dann mit festem Jod (FRANKLAND, DUPPA, *Soc.* **16**, 421; *A.* **130**, 112).

Chlorid $C_5H_{11} \cdot HgCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 86°. Sublimiert unzersetzt. Ziemlich leicht löslich in Äther und heißem Alkohol. — Jodid $C_5H_{11} \cdot HgI$. Sublimierbare Schuppen aus (Alkohol). F: 122°; schwer löslich in Alkohol und siedendem Wasser, leicht in Äther.

6. **α-Hydroxymercuri-n-octan, n-Octylquecksilberhydroxyd** $C_8H_{18}OHg = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot Hg \cdot OH$. *B.* Quecksilberdi-n-octyl gibt mit Jod das Jodid, mit Mercurichlorid das Chlorid, dessen alkoh. Lösung beim Kochen mit frisch gefälltem Silberoxyd das Hydroxyd liefert (EICHLER, *B.* **12**, 1881, 1882). — Die Base bildet gelbe Blättchen. F: 75°. Wenig löslich in heißem Wasser, sehr leicht in kaltem Alkohol. Starke Base. — Chlorid $C_8H_{17} \cdot HgCl$. Weißer Niederschlag. — Jodid $C_8H_{17} \cdot HgI$. Krystalle. Leicht löslich in heißem Alkohol.

2. Verbindungen $C_nH_{2n-1} \cdot Hg \cdot OH$, Hydroxymercuri-alkene, Alkenylquecksilberhydroxyde.

1. Hydroxymercuri-äthylen, Vinylquecksilberhydroxyd C_2H_4OHg = $CH_2:CH \cdot Hg \cdot OH$. Einige früher von K. A. Hofmann und Sand (*B.* **33**, 1347, 1349) als Vinylquecksilbersalze aufgefaßte Verbindungen (Jodid, Nitrat) sind nach Sand (*B.* **34**, 1388) als [β-Oxy-äthyl]-quecksilbersalze (s. S. 684 f.) zu formulieren.

Polymere Vinylquecksilbersalze (polymere Äthenquecksilbersalze). Jodid $[C_2H_3 \cdot HgI]_x$. *B.* Durch Zufügen von Kaliumjodid zur alkal. Lösung des Sulfates $C_6H_{10}O_{12}S_2Hg_4$ (Bd. I, S. 185) (K. A. Hofmann, Sand, *B.* **33**, 1352). Durch Alkalisieren einer sauren, mit Äthylen gesättigten Mercurinitratlösung und Vermischen des Filtrats mit Kaliumjodid (K. A. H., S.). Weiße Krystallflitter (aus verd. heißer Kalilauge). F: 161°. Wird durch Salzsäure unter Entw. von Äthylen zersetzt. — Sulfid $[(C_2H_3 \cdot Hg)_2S]_x$. *B.* Durch Einw. von Kaliumhydrosulfid auf die alkal. Lösung des Sulfats $C_6H_{10}O_{12}S_2Hg_4$ (Bd. I, S. 185) (K. A. H., S., *B.* **33**, 1353). Weißer Niederschlag. Wird von siedendem Wasser nicht verändert; unlöslich in heißer Kalilauge.

Verbindungen $C_6H_{10}O_4Cl_4Hg_4$ und $C_6H_{10}O_{12}S_2Hg_4$ aus Äthylen und Mercurichlorid bezw. Mercurisulfat s. Bd. I, S. 185.

β-Chlor-vinyl-quecksilberchlorid $C_2H_2Cl_2Hg$ = $CHCl:CH \cdot HgCl$ s. Bd. I, S. 244, Zeile 5 v. o.

2. γ-Hydroxymercuri-α-propylen, Allylquecksilberhydroxyd C_3H_6OHg = $CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot OH$. *B.* Aus Allylquecksilberjodid und feuchtem Silberoxyd (Zinin, *J. pr.* [1] **65**, 273; *A.* **96**, 363; Krassowski, *Z.* **1870**, 528; *B.* **3**, 625). — Nicht in reinem Zustand isoliert. Die alkal. Lösung liefert beim Eindampfen einen wasserlöslichen Sirup (Z.). Sie wird durch Salzsäure gefällt (Kr.). — Jodid $C_3H_5 \cdot HgI$. *B.* Aus Allyljodid und Quecksilber bei Gegenwart von etwas Jod (Zinin; Linnemann, *A.* **140**, 180); Oppenheim (*B.* **4**, 670) empfiehlt, dem Allyljodid ein gleiches Volum Alkohol zuzusetzen. Farblose Schuppen (aus Alkohol). Färbt sich auch im Dunkeln rasch gelb (O.). Sublimiert bei 100° (Z.). F: 135° (Z.). Leicht löslich in Aceton (O.), schwer in kaltem Alkohol, fast gar nicht in Wasser (Z.). 100 Tle. Schwefelkohlenstoff lösen bei 49° 18,7 Tle. (O.). — Bildet mit Jodwasserstoff Propylen und Quecksilberjodid (Li., *A. Spl.* **3**, 262). Jod erzeugt Allyljodid (Li., *A. Spl.* **3**, 262). Beim Erwärmen von Allylquecksilberjodid mit Kaliumjodidlösung auf 100° bilden sich Diallyl und Quecksilber (Kr.). Dieselben Produkte entstehen bei der Einw. von Kaliumcyanidlösung (O.). Silbersalze fällen alles Jod als AgI (Z.). Die Einw. von Zinkdiäthyl führt zur Bildung von Quecksilberdiäthyl, Diallyl, Quecksilber und ZnI_2 (Kr.; O.). Allylquecksilberjodid verursacht auf der Haut schmerzhafte Blasen (O.).

3. [β.β-Dimethyl-vinyl]-quecksilberhydroxyd C_4H_8OHg = $(CH_3)_2C:CH \cdot Hg \cdot OH$. — Jodid $C_4H_7 \cdot HgI$. Ein Salz, dem K. A. Hofmann, Sand (*B.* **33**, 1358) diese Formel beilegten, siehe unter β-Oxy-isobutyl-quecksilbersalzen, S. 686.

3. Verbindung $C_nH_{2n-3} \cdot Hg \cdot OH$, Hydroxymercuri-alkin, Alkinylquecksilberhydroxyd.

γ-Hydroxymercuri-allylen, Propargylquecksilberhydroxyd C_3H_4OHg = $CH:C \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot OH$. Nur als Jodid bekannt. — Jodid $C_3H_3 \cdot HgI$. *B.* Aus Propargyljodid und Quecksilber (Henry, *B.* **17**, 1132). Gelbliche Krystalldrusen.

B. Poly-hydroxymercuri-kohlenwasserstoffe.

1. Bis-hydroxymercuri-methan, Methylen-bis-quecksilberhydroxyd $CH_4O_2Hg_2$ = $CH_2(Hg \cdot OH)_2$. — Jodid $CH_2I_2Hg_2$ = $CH_2(HgI)_2$ s. Bd. I, S. 592.

2. **α.β-Bis-hydroxymercuri-äthan, Äthylen-bis-quecksilberhydroxyd** $C_2H_6O_2Hg_2$ = HO·Hg·CH_2·CH_2·Hg·OH. Nur als Chlorid bekannt. — Chlorid $C_2H_4Cl_2Hg_2$ = $C_2H_4(HgCl)_2$. *B.* Durch Kochen des Cyanides CN·Hg·(Hg:)C·C(:Hg)·Hg·CN (Bd. II, S. 561) oder des Chlorides $(ClHg)_2CH \cdot CH(HgCl)_2$ (Bd. I, S. 762, Z. 9 v. o.) mit rauchender Salzsäure (K. A. HOFMANN, EICHWALD, *B.* **33**, 1338). Stark riechende, rechteckige Blätter (aus Äther). F: 173°. Sehr flüchtig. Hydrazin wirkt auch beim Kochen kaum ein. Kaliumjodid fällt aus der wäßr. Lösung weiße Nädelchen eines Jodids, das von kalten Säuren nicht angegriffen wird, sich aber in Natronlauge und Ammoniak löst und aus Alkohol und Äther in quadratischen Platten krystallisiert. H_2S fällt ein weißes Sulfid [Krystalle (aus Alkohol)]. — Das Chlorid ist giftig.

Bis-[oxydimercuri]-äthan $C_2H_2O_2Hg_4$ = HO·Hg·C(:Hg)·C(:Hg)·Hg·OH. Salze dieser Base s. Bd. II, S. 561.

3. **Tris-hydroxymercuri-methan** $CH_4O_3Hg_3$ = CH(Hg·OH)$_3$. — Jodid, Trisjodmercuri-methan, Quecksilberjodoform CHI_3Hg_3 = $CH(HgI)_3$ s. Bd. II, S. 94.

4. **α.α.β.β-Tetrakis-hydroxymercuri-äthan** $C_2H_6O_4Hg_4$ = $(HO \cdot Hg)_2CH \cdot CH(Hg \cdot OH)_2$. — Chlorid, Tetrakis-chlormercuri-äthan, Acetylen-tetrakis-mercurichlorid $C_2H_2Cl_4Hg_4$ = $(ClHg)_2CH \cdot CH(HgCl)_2$, s. Bd. I, S. 762.

5. **Hexakis-hydroxymercuri-äthan** $C_2H_6O_6Hg_6$ = $(HO \cdot Hg)_3C \cdot C(Hg \cdot OH)_3$.

Dianhydro-hexakis-hydroxymercuri-äthan, Äthanmercarbid $C_2H_2O_4Hg_6$ = $O{<}{Hg \atop Hg}{>}C(HgOH) \cdot C(HgOH){<}{Hg \atop Hg}{>}O$ und Derivate s. Bd. II, S. 562.

C. Hydroxymercuri-derivate der Oxy-Verbindungen.

1. Hydroxymercuri-derivate der Monooxy-Verbindungen.

1. Hydroxymercuri-derivate des Äthanols C_2H_6O = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH$.

β-Hydroxymercuri-äthylalkohol, [β-Oxy-äthyl]-quecksilberhydroxyd $C_2H_6O_2Hg$ = HO·CH_2·CH_2·Hg·OH. Nur in Form von Salzen („Äthanolquecksilbersalzen") bekannt. — *B.* Das Chlorid entsteht durch Sättigen einer alkalisch gehaltenen Mercurinitratlösung mit Äthylen, Zufügen von 1 Mol.-Gew. Chlorkalium und Fällen mit Kohlendioxyd (K. A. HOFMANN, SAND, *B.* **33**, 1344); Gleichgewicht für die Bildung des Chlorides beim Einleiten von Äthylen in $HgCl_2$-Lösung: SAND, BREEST, *Ph. Ch.* **59**, 424. — Die Salze werden von Salzsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwicklung von Äthylen zersetzt (K. A. H., SA., *B.* **33**, 1342, 2693; SA., SINGER, *B.* **35**, 3180). Die alkal. Lösung der Salze bleibt auf Zusatz von Kaliumjodid klar; sie gibt mit Schwefelkalium eine weiße Fällung, die sich in heißer Kalilauge auflöst (K. A. H., SA., *B.* **33**, 2695). Beim kurzen Aufkochen des Bromides mit Essigsäureanhydrid entsteht eine Verbindung $[C_2H_3O_2BrHg]_x$ (S. 685) (SAND, *B.* **34**, 1390; SAND, *Privatmitteilung*). Erhitzt man das β-Oxy-äthyl-quecksilberbromid mit Essigsäureanhydrid und verdampft dieses auf dem Wasserbade, so erhält man Brommercuriäthylacetat (SAND, *A.* **329**, 188). Das Bromid wird von Brom und Alkali zur Brommercuriessigsäure BrHg·CH_2·CO_2H (S. 687) oxydiert (H., SA., *B.* **33**, 1345). Durch Einw. von Natriumäthylat auf das Bromid in Alkohol entsteht eine Verbindung C_2H_4OHg = $CH_2 \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot O$ (ringförmig verbunden) oder CH_2:CH·Hg·OH (?) [weißes Pulver, F: 146°, sehr leicht löslich in Wasser] (K. A. H., SA., *B.* **33**, 1347). Die Reduktion des Jodides durch Natriumamalgam und Wasser oder durch Elektrolyse in alkal. Lösung führt zu Äthylalkohol (SA., SI., *B.* **35**, 3180). Beim Kochen des Jodides mit Jod-Jodkalium-Lösung entsteht Glykoljodhydrin (SA., *B.* **34**, 1388).

Salze. Chlorid, „Äthanolquecksilberchlorid", HO·CH_2·CH_2·HgCl. Krystalle (aus Methylalkohol). F: 155° (K. A. H., SA., *B.* **33**, 1345). — Bromid HO·CH_2·CH_2·HgBr. Blättchen (aus Methylalkohol). F: 158° (K. A. H., SA., *B.* **33**, 1345). Löst sich in 20,48 Tln. Alkohol von 20° und in 3,33 Tln. siedendem Alkohol; ziemlich leicht

löslich in siedendem Äther; wird von kalter verd. Salzsäure, sowie 30%iger Essigsäure unter Entwicklung von Äthylen zerlegt (K. A. H., SA., *B.* **33**, 2693). Löslich in Ammoniak (BILMANN, *B.* **33**, 1648). — Jodid $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot HgI$[1]). Blättchen (aus Methylalkohol). F: 147° (K. A. H., SA., *B.* **33**, 1347). Leicht löslich in heißen Alkoholen, ziemlich in heißem Wasser. Salzsäure oder Cyankalium zersetzt unter Entwicklung von Äthylen. Durch Kochen mit Quecksilberoxyd und Kalilauge entsteht alkaliunlösliche Oxydimercuriessigsäure (Bd. II, S. 561). Löst sich in 1 Mol.-Gew. wäßr. oder alkoh. Kali; aus diesen Lösungen fällt CO_2 das Jodid wieder aus. Löst sich in 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat; die Lösung scheidet beim Erhitzen mit Methyljodid wieder Äthanolquecksilberjodid ab. Methyljodid allein zersetzt bei 150° unter Bildung von Quecksilberjodid und Alkylenen. — Sulfid $(HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Hg)_2S$. Weißer krystallinischer Niederschlag (K. A. H., SA., *B.* **33**, 1350). — Hydrosulfid $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Hg\cdot SH$. Krystallflitter (aus Wasser) (K. A. H., SA., *B.* **33**, 1350). — Nitrat $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Hg\cdot NO_3$[1]). Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser; verpufft beim Erhitzen (K. A. H., SA., *B.* **33**, 1349). — $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot HgBr + NH_3$. Krystallinisches Pulver. F: 150° (K. A. H., SA., *B.* **33**, 1345). — $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot HgCl + HgCl_2$. *B.* Durch mehrstündiges Einleiten von Äthylen in eine nicht ganz gesättigte wäßr. $HgCl_2$-Lösung, neben der Verbindung $C_8H_{10}O_4Cl_4Hg_4$ (Bd. I, S. 185) (K. A. H., SA., *B.* **33**, 1344, 2693). Platten (aus Alkohol). Ziemlich leicht löslich. Bei der Einw. von Kalilauge wird die eine Hälfte des Quecksilbers als Oxyd gefällt, während die andere Hälfte in Lösung bleibt. Kaliumcyanid sowie Säuren zersetzen unter Entwicklung von Äthylen. H_2S fällt aus der wäßr. Lösung alles Quecksilber als Sulfid.

Verbindung $[C_2H_3O_2BrHg]_x$. *B.* Durch Aufkochen von β-Oxy-äthyl-quecksilberbromid mit Essigsäureanhydrid (SAND, *B.* **34**, 1390; SAND, *Privatmitteilung*). — Feinkrystallinisches Pulver. F: ca. 117—118°. Fast unlöslich in Wasser und organischen Solvenzien; leicht löslich in Kalilauge und konz. Salzsäure.

[β-Hydroxymercuri-äthyl]-acetat, [β-Acetoxy-äthyl]-quecksilberhydroxyd $C_4H_8O_3Hg = CH_3\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Hg\cdot OH$. Nur als Bromid bekannt. — Bromid $CH_3\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot HgBr$. *B.* Beim Erhitzen von [β-Oxy-äthyl]-quecksilberbromid mit Essigsäureanhydrid (SAND, SINGER, *A.* **329**, 188). — Blättchen. F: 75°. — Entwickelt mit Salzsäure Äthylen.

β.β'-Bis-hydroxymercuri-diäthyläther, Diäthyläther-β.β'-bis-quecksilberhydroxyd $C_4H_{10}O_3Hg_2 = O(CH_2\cdot CH_2\cdot Hg\cdot OH)_2$. Zur Konstitution vgl. SAND, *B.* **34**, 2906. — Nur in Form von Salzen bekannt. — *B.* Beim Einleiten von Äthylen in eine konz., schwach angesäuerte Mercurisulfatlösung entsteht ein Niederschlag $C_6H_{10}O_{12}S_2Hg_4$ (Bd. I, S. 185), aus dessen Lösung in wäßr. Kalilauge CO_2 das Carbonat (K. A. HOFMANN, SAND, *B.* **33**, 1352), Kaliumjodid das Jodid (SA., *B.* **34**, 1391) ausfällt; das Chlorid bezw. Bromid entsteht durch Versetzen dieser alkal. Lösung mit Kaliumchlorid bezw. -bromid und Einleiten von CO_2 (K. A. H., SA., *B.* **33**, 1351). — Die alkal. Lösung der Diäthylätherbisquecksilbersalze gibt mit Kaliumjodid einen weißen Niederschlag, mit Schwefelkalium eine weiße Fällung, die sich in kochender Kalilauge nicht löst (K. A. H., SA., *B.* **33**, 2695). Beim Kochen des Jodides mit Jod-Jodkaliumlösung entsteht β.β'-Dijod-diäthyläther (Bd. I, S. 339) (SA., *B.* **34**, 1391). Das Bromid gibt mit alkal. Stannitlösung Diquecksilberdiäthylenoxyd (s. u.) (SA., *B.* **34**, 2913). — Chlorid $O(CH_2\cdot CH_2\cdot HgCl)_2$. Körnig-krystallinischer Niederschlag. F: ca. 190°; schwer löslich in Wasser, Alkohol, Äther (K. A. H., SA., *B.* **33**, 1351; vgl. auch *B.* **33**, 2693). — Bromid $O(CH_2\cdot CH_2\cdot HgBr)_2$. Krystallpulver. Sintert oberhalb 200°. Kaum löslich in Wasser und Äther, löslich in 6595 Tln. Alkohol von 24° (K. A. H., SA., *B.* **33**, 1351, 2694). — Jodid $O(CH_2\cdot CH_2\cdot HgI)_2$. Krystallmehl (aus siedender Natron- oder Kalilauge) (SAND, *B.* **34**, 1391, 2907). — Carbonat $O(CH_2\cdot CH_2\cdot Hg\cdot O)_2CO$ (K. A. H., SA., *B.* **33**, 1352).

Diquecksilberdiäthylenoxyd $C_4H_8OHg_2 = O(CH_2\cdot CH_2)_2Hg_2$. *B.* Durch Einw. alkal. Stannitlösung auf Diäthylätherbisquecksilberbromid (SAND, *B.* **34**, 2913). — Grauvioletter bis blauschwarzer Niederschlag. Sintert bei 80°, schmilzt bei 140—150°. Unlöslich in Wasser, Alkalien, organischen Solvenzien. — Wird von rauchender Salzsäure in Äthylen und HgCl gespalten. Liefert beim Erhitzen mit Äther oder Benzol auf 140° Quecksilberdiäthylenoxyd (vgl. unten).

Quecksilberdiäthylenoxyd $C_4H_8OHg = O{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}{>}Hg$ s. Syst. No. 4720.

2. Hydroxymercuriderivate des Propanols-(2) $C_3H_8O = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_3$.

[1]) Von K. A. HOFMANN, SAND (*B.* **33**, 1341, 1343, 1347, 1349) als Salz des Vinylquecksilberhydroxyds $CH_2:CH\cdot Hg\cdot OH$ aufgefaßt; zur Konstitution vgl. SAND, *B.* **34**, 1388 Anm. 2.

Hydroxymercuri-isopropylalkohol, [β-Oxy-propyl]-quecksilberhydroxyd $C_3H_8O_2Hg = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot Hg\cdot OH$. Nur in Form von Salzen („Propanolquecksilbersalzen") bekannt. — *Darst.* Man leitet Propylen in Lösungen von Mercurinitrat oder -acetat ein, versetzt mit Kalilauge, setzt auf 1 At.-Gew. Hg genau 1 Mol.-Gew. Kaliumjodid hinzu und fällt nach 12 Stunden das Jodid durch Kohlendioxyd; auf entsprechende Weise sind Chlorid und Bromid erhältlich (K. A. HOFMANN, SAND, *B.* **33**, 1355). — Liefert (in Form des Acetates) mit Kaliumpermanganat eine weiße, unlösliche Verbindung $C_6H_{12}O_5Hg_3$ (SA., GENSSLER, *B.* **36**, 3705). Das Jodid liefert bei der Einw. von Natriumamalgam und Wasser, sowie bei der elektrolytischen Reduktion Isopropylalkohol (SA., SINGER, *B.* **35**, 3180). Aus der alkal. Lösung des Chlorides fällt H_2S ein weißes Sulfid, das durch mehr H_2S gelöst wird (K. A. H., SA., *B.* **33**, 1356). — Chlorid $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot HgCl$. Prismen (aus Äther). F: ca. 53° (K. A. H., SA., *B.* **33**, 1356). — Bromid $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot HgBr$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 76° (K. A. H., SA., *B.* **33**, 1355). — Jodid $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot HgI$. Nadeln (aus Äther oder Benzol). F: 68°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser und Ligroin (K. A. H., SA., *B.* **33**, 1355).

Diisopropylätherbisquecksilberhydroxyd $C_6H_{14}O_3Hg_2 = O[CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot Hg\cdot OH]_2$. Nur in Form von Salzen bekannt. — Bromid $O[CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot HgBr]_2$. *B.* Entsteht neben dem Salz $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot HgBr$ (s. o.) bei Zusatz von KBr zu alkalischer Propylen-Mercurisalz-Lösung (SA., G., *B.* **36**, 3704). Schweres Krystallpulver. Unlöslich in organischen Mitteln. — Jodid $O[CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot HgI]_2$. Weiße unlösliche Masse (SA., G.).

3. Hydroxymercuriderivate des Methylpropanols-(2) $C_4H_{10}O = (CH_3)_3C\cdot OH$.

Hydroxymercuri-trimethylcarbinol, [β-Oxy-isobutyl]-quecksilberhydroxyd $C_4H_{10}O_2Hg = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot Hg\cdot OH$. Nur in Form von Salzen („Butanolquecksilbersalzen") bekannt. Diese entstehen durch Sättigen einer alkalisch gehaltenen Lösung von 1 Mol.-Gew. Mercurinitrat mit Isobutylen, Zufügen von 1 Mol.-Gew. Kaliumhalogenid und Fällen mit Kohlendioxyd (K. A. HOFMANN, SAND, *B.* **33**, 1356). — Chlorid $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot HgCl$. Krystalle (aus Äther). F: 52°. — Bromid $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot HgBr$. Prismen (aus Äther oder Benzol). F: 66°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, schwerer in Wasser. Entwickelt bei der Zers. mit Salzsäure Isobutylen. Aus der absol.-äther. Lösung fällt Ammoniak die Verbindung $C_4H_{12}ONBrHg = C_4H_9OBrHg + NH_3$ als dichten weißen Niederschlag. H_2S fällt aus der alkal. Lösung ein öliges Sulfid, das durch überschüssigen H_2S gelöst wird. — Jodid $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot HgI$ [1]. Spieße (aus Äther). Prismen (aus Benzol oder CS_2).

2. Hydroxymercuri-derivate der Dioxy-Verbindungen.

1. Hydroxymercuri-derivate des Propandiols-(1.2) $C_3H_8O_2 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$.

γ-Hydroxymercuri-propylenglykol, [β.γ-Dioxy-propyl]-quecksilberhydroxyd $C_3H_8O_3Hg = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot Hg\cdot OH$. Nur in Form von Salzen bekannt. — *B.* Zur Gewinnung des Bromids löst man 100 g gelbes Quecksilberoxyd in 20%iger Salpetersäure, versetzt mit verd. Kalilauge bis zur Bildung eines bleibenden weißen Niederschlages, fügt darauf abwechselnd Allylalkohol und so viel Kalilauge hinzu, daß der durch den Allylalkohol gelöste Niederschlag wieder erscheint, und fährt mit dieser alternierenden Behandlung fort, bis sich plötzlich ein dunkler Niederschlag bildet; hierauf gibt man zu der Lösung Bromkalium (auf 1 At.-Gew. Hg 1 Mol.-Gew. KBr), läßt 24 Stunden stehen und sättigt mit CO_2 (K. A. HOFMANN, SAND, *B.* **33**, 2698). — Bromid $HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot HgBr$. Krystalle (aus Benzol + Aceton). F: 84—86°; zersetzt sich bei 110° (K. A. H., SA.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton. — Jodid $HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot HgI$. Kryställchen (aus Benzol oder Aceton). F: ca. 80° (K. A. H., SA.). Gibt mit Jod bei 40° ein flüssiges Jodhydrin; wird von Essigsäure in Quecksilbersalze und Allylalkohol zerlegt (SA., *B.* **34**, 1392).

Salze der Form $AcHg\cdot CH_2\cdot CH{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{O-CH_2}{CH_2-O}}{>}CH\cdot CH_2\cdot HgAc$ s. Syst. No. 2950.

---

[1] Das Jodid wurde von K. A. HOFMANN, SAND (*B.* **33**, 1358) auf Grund von Quecksilberbestimmungen, die nach SAND (*B.* **34**, 1388 Anm. 2) wahrscheinlich falsch waren, als C_4H_7HgI formuliert. Die Analogie mit den entsprechenden [β-Oxy-äthyl]-quecksilbersalzen (S. 684 f.) macht es wahrscheinlich, daß auch das Jodid ein Salz des [β-Oxy-isobutyl]-quecksilberhydroxyds war.

2. Hydroxymercuri-derivate des 2.6-Dimethyl-heptandiols-(2.6) $C_9H_{20}O_2$ $= (CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2$.

β.ζ-Dioxy-γ-hydroxymercuri-β.ζ-dimethyl-heptan, [α-Oxy-isopropyl]-[γ-oxy-isoamyl]-carbin-quecksilberhydroxyd $C_9H_{20}O_3Hg = (CH_3)_2C(OH) \cdot CH(Hg \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2$. Nur in Form des Jodides bekannt, das in zwei Modifikationen auftritt.

Labiles Jodid, „labiles (β-) Quecksilberdimethylheptandioljodid“ $C_9H_{19}O_2IHg = (CH_3)_2C(OH) \cdot CH(HgI) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2$. *B.* Neben zwei isomeren Quecksilberdimethylheptenoxydjodiden $C_9H_{17}OIHg$ (Syst. No. 2665) durch kurze Einw. alkal. Mercuriacetatlösung auf 2.6-Dimethyl-hepten-(2)-ol-(6) und Fällen mit Kaliumjodid (SAND, SINGER, *B.* **35**, 3185; *A.* **329**, 172). — Öl. Leicht löslich in Alkali. Geht beim Kochen mit Benzol in die stabile Verbindung über.

Stabiles Jodid, „stabiles (α-)Quecksilberdimethylheptandioljodid“ $C_9H_{19}O_2IHg = (CH_3)_2C(OH) \cdot CH(HgI) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2$. *B.* Durch Umlagerung der labilen Verbindung mittels Alkalis oder siedenden Benzols (SA., SI.). — Krystalle (aus Benzol). F: 124—125°. In Alkali und in Benzol schwerer löslich als die labile Verbindung.

D. Hydroxymercuri-derivate der Oxo-Verbindungen.

1. Hydroxymercuri-derivate des Äthanals $C_2H_4O = CH_3 \cdot CHO$.

Oxydimercuri-acetaldehyd $C_2H_2O_2Hg_2 = OHC \cdot C(:Hg) \cdot Hg \cdot OH$ (bekannt nur in Form von Salzen) s. Bd. III, S. 606.

Tris-hydroxymercuri-acetaldehyd $C_2H_4O_4Hg_3 = OHC \cdot C(Hg \cdot OH)_3$ (bekannt nur in Form von Salzen) s. Bd. III, S. 607.

2. Hydroxymercuri-derivate des Propanons $C_3H_6O = CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$.

Acetat des Oxydimercuri-acetons $C_5H_6O_3Hg_2 = CH_3 \cdot CO \cdot C(:Hg) \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ s. Bd. III, S. 622.

Verbindung $C_6H_{10}O_5Hg_4 = O{<}{}^{Hg}_{Hg}{>}CH \cdot C(CH_3)(OH) \cdot O \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH{<}{}^{Hg}_{Hg}{>}O$ s. Bd. I, S. 765.

α.α.α-Tris-chlormercuri-aceton $C_3H_3OCl_3Hg_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C(HgCl)_3$ s. Bd. III, S. 622.

3. Hydroxymercuri-derivat des Butanons $C_4H_8O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$.

[Tris-chlormercuri-methyl]-äthyl-keton $C_4H_5OCl_3Hg_3 = C_2H_5 \cdot CO \cdot C(HgCl)_3$ s. Bd. III, S. 630.

E. Hydroxymercuri-derivate der Carbonsäuren.

1. Hydroxymercuri-derivate der Monocarbonsäuren.

1. Hydroxymercuri-derivate der Äthansäure $C_2H_4O_2 = CH_3 \cdot CO_2H$.

Hydroxymercuri-essigsäure $C_2H_4O_3Hg = HO_2C \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot OH$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Lösen des Anhydrids (S. 688) in Natronlauge (SCHRAUTH, SCHOELLER, *B.* **41**, 2091). — $Cu(C_2H_3O_3Hg)_2$. — Brommercuri-essigsäure, Bromquecksilberessigsäure $HO_2C \cdot CH_2 \cdot HgBr$. *B.* Durch Einw. von Brom und Kalilauge auf die alkoh. Lösung des [β-Oxy-äthyl]-quecksilberbromids (S. 684) (K. A. HOFMANN, SAND, *B.* **33**, 1345). Durch 12stündiges Behandeln einer alkoh. Lösung von Mercuribromid mit überschüssigem Brom, Fällen mit Wasser und Übersättigen mit Kalilauge (K. A. H., SA., *B.* **33**, 1345). In sehr geringer Ausbeute (neben viel Oxalsäure) bei der Oxydation von [β-Oxy-äthyl]-quecksilberbromid mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung (SAND, SINGER, *A.* **329**, 189).

Nadeln (aus Wasser). F: 198° (SA., SI.). — Verbindung $C_7H_8O_8Hg_3 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot O \cdot CHO$. *B.* Durch Fällen der Lösung des Hydroxymercuri-essigsäure-anhydrids in Ameisensäure mit absol. Alkohol (SCHRAUTH, SCHOELLER, *B.* **41**, 2092). Krystallinische Masse. Unlöslich in den üblichen Solvenzien. Zersetzt sich beim Erhitzen unter lebhaftem Funkensprühen. Wird beim längeren Aufbewahren, besonders am Licht unter Zers. grau.

Hydroxymercuri-essigsäure-anhydrid $[C_2H_2O_2Hg]_x = [\underline{O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Hg}]_x$. *B.* Durch Schütteln von Quecksilberdimalonsäure-tetramethylester (S. 680) mit n-Natronlauge und Ansäuern mit Schwefelsäure (SCHRAUTH, SCHOELLER, *B.* **41**, 2090; vgl. D. R. P. 208634; *C.* **1909** I, 1520). In die siedende Lösung von 100 g Malonsäure und 120 g NaOH in 300—400 g Wasser trägt man 200 g gefälltes Quecksilberhydroxyd ein (SCHR., SCH., *B.* **41**, 2093; vgl. D. R. P. 208634, 213371; *C.* **1909** I, 1520; II, 1393; vgl. dagegen BIILMANN, WITT, *B.* **42**, 1067). — Steinharte hornartige Masse. Bräunt sich gegen 200°; verpufft gegen 250°. Unlöslich in indifferenten Solvenzien. — Löst sich leicht in Alkalien zu Alkalisalzen der Hydroxymercuri-essigsäure. Leicht löslich in kaltem, 10%igem Ammoniak; nach einiger Zeit tritt Zers. ein. Halogenwasserstoffsäuren zersetzen völlig unter Bildung von Quecksilberhalogeniden. Schwefelammonium scheidet Quecksilbersulfid ab.

Verbindung $C_2HO_2Cl_3HgK_2 = KO_2C \cdot CHCl \cdot HgCl + KCl$ s. Bd. III, S. 600, Z. 11 v. u.

Oxydimercuriessigsäure $C_2H_2O_3Hg_2 = HO_2C \cdot C(:Hg) \cdot Hg \cdot OH$ s. Bd. II, S. 560.

Anhydro-tris-hydroxymercuri-essigsäure $C_2H_2O_4Hg_3 = HO_2C \cdot C(Hg \cdot OH) < \genfrac{}{}{0pt}{}{Hg}{Hg} > O$ und Derivate s. Bd. II, S. 561f.

2. Hydroxymercuri-derivate der Propansäure $C_3H_6O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

α-Hydroxymercuri-propionsäure $C_3H_6O_3Hg = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot Hg \cdot OH$. *B.* Durch Auflösen des Anhydrides (s. u.) in 1 Mol.-Gew. Natronlauge (SCHOELLER, SCHRAUTH, *B.* **42**, 783). — Natriumsalz. Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser mit alkal. Reaktion; sonst unlöslich. Die wäßr. Lösung wird durch die Luftkohlensäure unter Abscheidung des Anhydrids zersetzt. Physiologische Wirkung: F. MÜLLER, *B.* **42**, 784. — $Cu(C_3H_5O_3Hg)_2$. Blauer Niederschlag.

α-Hydroxymercuri-propionsäure-anhydrid $[C_3H_4O_2Hg]_x = [\underline{O \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot Hg}]_x$. *B.* Aus Hydroxymercuri-methylmalonsäure-dimethylester (S. 689) durch kurzes Aufkochen mit n-Natronlauge (SCHO., SCHR., *B.* **42**, 782; vgl. D. R. P. 208634; *C.* **1909** I, 1520). Aus Quecksilberacetamid $Hg(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$ (Bd. II, S. 177), Methylmalonsäuredimethylester und Soda in Wasser (SCHO., SCHR., *B.* **42**, 784). — Amorph. Beginnt bei etwa 150°, sich zu zersetzen. Unlöslich in den organischen Solvenzien. Halogenwasserstoffsäuren zersetzen unter Bildung von Quecksilberhalogeniden. — Alkalien bewirken Aufspaltung zu Salzen $CH_3 \cdot CH(HgOH) \cdot CO_2 \cdot Me$.

β-Hydroxymercuri-propionsäure $C_3H_6O_3Hg = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot OH$. Physiologische Wirkung des Natriumsalzes: SCHOELLER, SCHRAUTH, *B.* **42**, 784.

β-Hydroxymercuri-propionsäure-anhydrid $C_3H_4O_2Hg = \underline{O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Hg}$ (?). *B.* Beim Erhitzen der Lösung von β.β'-Quecksilber-dipropionsäure (S. 680) in der 10fachen Menge Wassers auf 100° (E. FISCHER, *B.* **40**, 389). — Farblose krystallinische Masse. Färbt sich gegen 190° grau und zersetzt sich bei höherer Temp. Sehr wenig löslich in Wasser und den gewöhnlichen organischen Solvenzien; leicht in Alkalien und beim Erwärmen in verd. Mineralsäuren.

2. Hydroxymercuri-derivate der Dicarbonsäuren.

1. Hydroxymercuriderivat der Propandisäure $C_3H_4O_4 = CH_2(CO_2H)_2$.

Bis-hydroxymercuri-malonsäure-diäthylester $C_7H_{12}O_6Hg_2 = (C_2H_5 \cdot O_2C)_2C(Hg \cdot OH)_2$ s. Bd. III, S. 771.

2. Hydroxymercuri-derivate der Methylpropandisäure $C_4H_6O_4 = CH_3 \cdot CH(CO_2H)_2$.

Hydroxymercuri-methylmalonsäure-dimethylester $C_6H_{10}O_5Hg = (CH_3 \cdot O_2C)_2C(CH_3) \cdot Hg \cdot OH$. *B.* Aus Methylmalonsäuredimethylester und HgO in Wasser bei 37° (SCHOELLER, SCHRAUTH, *B.* **42**, 781). — Wurde nur als amorphe, nicht ganz reine Masse erhalten. Beginnt bei 235°, sich unter Bräunung zu zersetzen. Löst sich in den gebräuchlichen sauren Lösungsmitteln, wahrscheinlich unter Salzbildung. — Mit Ammoniumsulfid tritt Schwarzfärbung ein. Beim Kochen mit Halogenwasserstoffsäuren wird Methylmalonsäuredimethylester zurückgebildet. Beim Behandeln mit siedender n-Natronlauge erhält man α-Hydroxymercuri-propionsäure-anhydrid (S. 688).

F. Hydroxymercuri-derivate der Oxy-carbonsäuren.

1. Hydroxymercuri-derivate der Oxy-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

1. Hydroxymercuri-derivate der Propanol-(3)-säure $C_3H_6O_3 = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

β-Oxy-α-hydroxymercuri-propionsäure $C_3H_6O_4Hg = HO \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot Hg \cdot OH$. Zur Konstitution vgl. SCHOELLER, SCHRAUTH, *B.* **42**, 783.

Verbindung $C_{12}H_{18}O_{16}SHg_4 = HO_2C \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot Hg \cdot O \cdot SO_2 \cdot O \cdot Hg \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO \cdot O \cdot Hg \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2H$ (?). *B.* Aus Acrylsäure und stark saurer Mercurisulfatlösung (BIILMANN, *B.* **35**, 2573). — Weißer, sehr hygroskopischer Niederschlag. Unlöslich in Alkohol. Geht durch Kochen mit Wasser in das innere Anhydrid der β-Oxy-α-hydroxymercuri-propionsäure (s. u.) und ein schwefelsäurereicheres lösliches Sulfat über.

Anhydrid der β-Oxy-α-hydroxymercuri-propionsäure $[C_3H_4O_3Hg]_x = \left[\begin{matrix} HO \cdot CH_2 \cdot CH \cdot Hg \\ CO \cdot O \end{matrix}\right]_x$. Zur Konstitution vgl. SCHOELLER, SCHRAUTH, *B.* **42**, 783. — *B.* Durch Einw. von gefälltem Quecksilberoxyd auf 4%ige Acrylsäurelösung (BIILMANN, *B.* **35**, 2572). Durch Kochen der Verbindung $C_{12}H_{18}O_{16}SHg_4$ (s. o.) mit Wasser (B.). — Schwer löslich in Wasser, leicht in Säuren und Alkalien. — Ammoniumsulfid fällt aus der ammoniakalischen Lösung Quecksilbersulfid. Mit Chlornatrium und Chlorammonium entstehen neutral reagierende, durch Ammoniak nicht fällbare Lösungen der Salze $HO \cdot CH_2 \cdot CH(HgCl) \cdot CO_2Me$. Kaliumjodid liefert Kaliumacrylat, Quecksilberjodid und Kaliumhydroxyd.

2. Hydroxymercuri-derivate der Butanol-(3)-säure-(1) $C_4H_8O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

β-Oxy-α-hydroxymercuri-buttersäure $C_4H_8O_4Hg = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(CO_2H) \cdot Hg \cdot OH$. Zur Konstitution vgl. BIILMANN, *B.* **42**, 783.

Anhydrid $[C_4H_6O_3Hg]_x = \left[\begin{matrix} CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH \cdot Hg \\ CO \cdot O \end{matrix}\right]_x$. *B.* Man löst 7,02 g Mercuriacetat in 15 ccm heißem Wasser, das mit etwas Essigsäure versetzt ist; die filtrierte Lösung wird mit 2,58 g Crotonsäure versetzt, die sich beim Erhitzen schnell löst; die abgekühlte Lösung wird mit 150 ccm Alkohol gefällt (BIILMANN, *B.* **43**, 579). — Weißer Niederschlag. Löslich in Natronlauge; aus der alkal. Lösung fällt H_2S Schwefelquecksilber aus (LEY, *B.* **33**, 1014); im Filtrat befindet sich β-Oxy-buttersäure (B.).

2. Hydroxymercuri-derivate der Oxy-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

1. Hydroxymercuri-derivate der Butanoldisäure $C_4H_6O_5 = HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

α-Oxy-α'-hydroxymercuri-bernsteinsäure, β-Hydroxymercuri-dl-äpfelsäure $C_4H_6O_6Hg = HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(CO_2H)\cdot Hg\cdot OH$. — β-Acetoxymercuri-dl-äpfelsaures Quecksilber $\begin{matrix} HO\cdot CH\cdot CO_2 \\ CH_3\cdot CO\cdot O\cdot Hg\cdot CH\cdot CO_2 \end{matrix}\!\!>\!Hg + 2H_2O$. *B.* Man fügt eine Lösung von 11,6 g Maleinsäure in 100 ccm Wasser zu einer Lösung vor 60 g Mercuriacetat in 600 ccm Wasser; den nach einiger Zeit ausfallenden Niederschlag wäscht man mit essigsaurem Wasser, Alkohol und Äther (BIILMANN, *B.* **43**, 578; vgl. *B.* **35**, 2576). Weißer Niederschlag. Unlöslich in Wasser, Alkohol; leicht löslich in Säuren. Alkalien zersetzen unter Bildung von Quecksilberoxyd. Mit Natriumchlorid entsteht die Verbindung $NaO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(CO_2Na)\cdot HgCl$. Kaliumjodid spaltet in HgI_2, KOH, essigsaures und maleinsaures Kalium.

2. Hydroxymercuri-derivate der Oxy-carbonsäuren $C_5H_8O_5$.

α-Oxy-α'-hydroxymercuri-α-methyl-bernsteinsäure $C_5H_8O_6Hg = HO_2C\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH(CO_2H)\cdot Hg\cdot OH$ oder **α'-Oxy-α-hydroxymercuri-α-methyl-bernsteinsäure** $C_5H_8O_6Hg = HO_2C\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)(CO_2H)\cdot Hg\cdot OH$. — Oxy-acetoxymercuri-methylbernsteinsaures Quecksilber $(HO)(CH_3\cdot CO\cdot O\cdot Hg)(CH_3)C_2H(CO\cdot O)_2Hg$. *B.* Durch Einw. von Mercuriacetat auf eine wäßr. Citraconsäurelösung (BIILMANN, *B.* **35**, 2579). Mikrokrystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser, Alkohol; löslich in Säuren. Wird von Alkalien zersetzt.

α-Hydroxymercuri-α-[oxymethyl]-bernsteinsäure $C_5H_8O_6Hg = HO_2C\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)(CH_2\cdot OH)\cdot Hg\cdot OH$ oder **α-Oxy-α-[hydroxymercuri-methyl]-bernsteinsäure** $C_5H_8O_6Hg = HO_2C\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)(OH)\cdot CH_2\cdot Hg\cdot OH$. — Quecksilbersalz $(C_5H_5O_5Hg)_2Hg + 3H_2O$. *B.* Durch Einw. von Mercurisulfat auf eine wäßr. Itaconsäurelösung, Fällen mit Alkohol und Kochen des Niederschlages mit Wasser (BIILMANN, *B.* **35**, 2578). Rötliches Pulver. Unlöslich in Wasser; leicht löslich in Säuren, Natriumchlorid- und Kaliumjodid-Lösung. Wird von Alkalien zersetzt.

XXXVI. C-Natrium-Verbindung.

Natriumäthyl C_2H_5Na. — Verbindung von Natriumäthyl mit Zinkdiäthyl $NaC_2H_5 + Zn(C_2H_5)_2$ s. S. 675.

XXXVII. C-Gold-Verbindungen.

Diäthylgoldbromid $C_4H_{10}BrAu = (C_2H_5)_2AuBr$. *B.* Man läßt Äthylmagnesiumbromid (aus 5 g Mg und der berechneten Menge C_2H_5Br) in 200 ccm absol. Äther langsam zu einer mit Kältemischung gekühlten Lösung von 22 g Auribromid in 150 ccm Äther fließen, zersetzt mit Eis und verd. Essigsäure und extrahiert mit Petroläther (POPE, GIBSON, *Soc.* **91**, 2063). — Farblose Nadeln (aus Petroläther). F: 58° (Zers.). Verflüchtigt sich bei gewöhnlicher Temp. Sehr leicht löslich in Benzol, Petroläther, Chloroform und Äther, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Zersetzt sich bei 70° explosionsartig; zersetzt sich in Berührung mit Wasser am Licht unter Abscheidung von Gold. Die Lösungen scheiden beim Erwärmen Gold ab. Liefert mit 1 Mol.-Gew. Brom in Chloroform Äthylgolddibromid (s. u.). — $(C_2H_5)_2AuBr + NH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Diäthylgoldbromid mit verd. wäßr. Ammoniak (P., G.). Farblose Nadeln (aus Benzol). Zersetzt sich bei ca. 60°. Löslich in Benzol, Aceton und Chloroform; löslich in verd. Salzsäure und verd. Ammoniak. Die Lösung in Salzsäure ist beim Kochen beständig. Platinchlorid bildet auch beim Kochen keinen Niederschlag; $AgNO_3$ fällt AgBr.

Äthylgolddibromid $C_2H_5Br_2Au = C_2H_5 \cdot AuBr_2$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Brom und Diäthylgoldbromid in Chloroform (POPE, GIBSON, *Soc.* **91**, 2064). — Rubinrote Prismen. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in organischen Mitteln, sehr wenig in Wasser. — Viel beständiger als das Diäthylgoldbromid. Ammoniak erzeugt ein hellgelbes, explosives, in Wasser und Aceton unlösliches Pulver.

XXXVIII. C-Platin-Verbindungen.

Trimethylplatihydroxyd $C_3H_{10}OPt = (CH_3)_3Pt \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht durch Eingießen einer absol.-äther. Lösung von $PtCl_4$ in eine Lösung von Methylmagnesiumjodid in einem Gemisch von Äther und Benzol (POPE, PEACHEY, *Soc.* **95**, 573); man erhält die freie Base aus dem Jodid in Aceton + Benzol durch Ag_2O. — Fast farblose Krystalle (aus Alkohol); krystallisiert aus Essigester und Benzol mit dem Lösungsmittel, das an der Luft abgegeben wird. Löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Essigester, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser und Petroläther. Unlöslich in Alkalien und kalten Mineralsäuren, löslich in warmer Salpetersäure. Verbrennt beim Erhitzen explosionsartig. — Salze. $C_3H_9Pt \cdot Cl$. Farblose Krystalle (aus Chloroform). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Aceton, Alkohol und Essigester, schwer in Benzol und Chloroform. — $C_3H_9Pt \cdot I$. Gelbe Platten (aus Benzol oder Chloroform); krystallisiert mit den Lösungsmitteln und wird beim Liegen durch Verlust des Lösungsmittels undurchsichtig. Leicht löslich in heißem Benzol und Chloroform, sehr wenig in Äther, Alkohol, Aceton und Petroläther, unlöslich in Wasser. Beim Erhitzen erfolgt Zers. unter schwacher Explosion. Ist gegen Brom, Jod, konz. Säuren, Alkali und Alkalisulfid in der Kälte beständig. — $C_3H_9Pt \cdot I + 2NH_3$. *B.* Beim Erhitzen des Jodids mit einem Gemisch von Benzol, Alkohol und konz. Ammoniak auf dem Wasserbade (Po., PE.). Weiße Blättchen. Sehr leicht löslich in Alkohol, Essigester, Aceton, schwer in Benzol, Äther, sehr wenig in Wasser, unlöslich in Chloroform und Petroläther. Entwickelt mit Kaliumhydroxyd Ammoniak. — $(C_3H_9Pt)_2SO_4 + 2H_2O$. Farblose rechteckige Tafeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, unlöslich in Benzol, Petroläther, Äther und Chloroform. Zersetzt sich beim Austreiben des Krystallwassers. — Nitrat. Sehr zerfließliche farblose Tafeln (aus Wasser).

Äthylen-platochlorid, Äthylen-platinchlorür $C_2H_4Cl_2Pt$ und davon sich ableitende Salze siehe Bd. I, S. 185.

Register für den vierten Band.

Vorbemerkungen s. Bd. I, S. 939, 941.

C.

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- *siehe auch* ***Bis-***

Di- siehe auch *Bis-*

Di- siehe auch *Bis-*

Di- siehe auch Bis-

E.

Di- siehe auch *Bis-*

I.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

X.

Z.

Berichtigungen, Verbesserungen, Zusätze.

Zu Band I.

(Siehe auch Bd. I, S. 983, Bd. II, S. 919 und Bd. III, S. 937.)

Seite 79 Zeile 9 v. u. streiche: „**Brompikrin**".
„ 79 „ 6 v. u. streiche: „**Jodpikrin**".
„ 85 „ 21 v. o. statt: „(vgl. KRAUS, *A.* **212**, 251)" lies: „(vgl. KRAUT, RHOUSSOPOULOS, F. MEYER, *A.* **212**, 251)".
„ 133 „ 4—5 v. o. ersetze den Passus: „Bei der Einw. von Na auf ε-Jodamyl-phenyl-äther, neben 1.4-Dijodpentan und vorwiegend 1.10-Diphenoxy-decan" durch den folgenden: „Bei der Einw. von Natrium auf [ε-Jod-amyl]-phenyl-äther in Äther entsteht neben 1.10-Diphenoxy-decan ein Gemisch von n-Amyl-phenyl-äther und ε-Phenoxy-α-amylen, das beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 120° n-Amyljodid und 1.4-Dijod-pentan liefert".
„ 149 „ 4 v. o. statt: „CHBr" lies: „CH_2Br".
„ 149 „ 4 v. o. statt: „2-Methyl-pentadien-(2.4)" lies: „2-Methyl-pentadien-(4·x)".
„ 150 „ 18 v. u. statt: „tert.-Butyljodid" lies: „Isobutyljodid".
„ 365 „ 6 v. o. statt: „Kp_{773}: 161,8° (W.)" lies: „Kp_{773}: 161,8° (H.)".
„ 366 „ 13 v. o. statt: „$C_2H_5 \cdot MgI$" lies: „$CH_3 \cdot MgI$".
„ 383 „ 12—13 v. o. streiche die Worte: „sowie den Kohlenwasserstoff $(C_6H_5)_3C \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_6H_5$ (W., SCHIFF, *J. pr.* [2] **41**, 524)".
„ 392 „ 4 v. o. statt: „**Isobutyl-sek.-isoamyl-äther**" lies: „**Isobutyl-[chlor-sek.-isoamyl]-äther**".
„ 404 „ 20 v. u. statt: „**Tetraisoamylester der Orthophosphorsäure**" lies: „**Tetraisoamylester der Orthokieselsäure**".
„ 483 „ 18 v. o. statt: „*B.* **20** Ref." lies: „*B.* **21** Ref.".
„ 580 „ 4—3 v. u. statt: „$CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)$" lies: „$CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$".
„ 640 „ 6 v. o. hinter: „590" schalte ein: „; MULDER, *J.* **1864**, 329".
„ 796 „ 6 v. u. statt: „**Tetrakis-[β.β.ε.ε-äthylthio]-ζ-methyl-heptan**" lies: „**β.β.ε.ε-Tetrakis-[äthylthio]-ζ-methyl-heptan**".
„ 796 „ 3 v. u. statt: „**Tetrakis-[β.β.ε.ε-äthylsulfon]-ζ-methyl-heptan**" lies: „**β.β.ε.ε-Tetrakis-[äthylsulfon]-ζ-methyl-heptan**".
„ 904 „ 15 v. u. statt: „*C.* **1908 II**, 158" lies: „*C.* **1908 II**, 1583".
„ 915 „ 18 v. u. statt: „s. S. 946" lies: „s. S. 916".
„ 947 Spalte 1 nach „(Äthylendi)-hydroxylamin 470" füge hinzu „, 761".
„ 951 „ 1 bei: „(Brom)-pikrin 77, 79" streiche: „79".
„ 964 „ 1 nach: „(Isobutyl)-chlorid 124" schalte ein: „—chlorisoamyläther 392".
„ 964 „ 2 streiche: „(Isobutyl)-isoamyläther 392".
„ 965 „ 3 streiche: „(Jod)-pikrin 79".

Zu Band II.

(Siehe auch Bd. II, S. 920 und Bd. III, S. 937.)

Seite 378 Zeile 3. v. o. statt: „*J. pr.* [1] **65**," lies: „*J. pr.* [1] **66**,".
„ 416 „ 29 v. u. streiche: „F: 94°".
„ 817 „ 22—23 v. o. statt: „den Harnstoff $C_3H_5(NH \cdot CO \cdot NH_2)_3$" lies: „einen Harnstoff".
„ 831 nach Zeile 27 v. o. schalte ein: „26. ***Tricarbonsäure*** $C_8H_{12}O_6$ aus Santoninsäure s. bei dieser, Syst. No. 1407".
„ 844 „ „ 30 v. o. schalte ein: „26. ***Tricarbonsäuren*** $C_{10}H_{16}O_6$ aus Santoninsäure s. bei dieser, Syst. No. 1407".
„ 872 „ „ 23 v. o. schalte ein: „9. ***Tetracarbonsäure*** $C_{11}H_{16}O_8$ aus Santoninsäure s. bei dieser, Syst. No. 1407".

Zu Band III.

(Siehe auch Bd. III, S. 938.)

Seite 10, Textzeile 4 v. u. statt: „Syst. No. 106" lies: „Syst. No. 1061".
„ 896 Spalte 1 nach: „(Bis)-iminoäthyladipinsäurediäthylester 846" füge hinzu:
„Bisiminoaminomethyl-diselenid 227
— -disulfid 194".

Zu Band IV.

Seite 85 Zeile 10 v. u. statt: „**Dimethylnitroamin**" lies: „**Dimethylnitramin**".
„ 195 „ 14 v. u. nach „$C_7H_{17}N = (C_2H_5)_3C \cdot NH_2$" füge hinzu: „*B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-3-äthyl-pentan mit Zinn und Salzsäure (Bewad, *B.* **26**, 137; *J. pr.* [2] **48**, 377). Durch Reduktion von 3-Hydroxylamino-3-äthyl-petan (S. 540) mit Zink und Schwefelsäure (B., Ж. **32**, 531; *J. pr.* [2] **63**, 237). — $C_7H_{17}N + HCl$. Krystallpulver (aus Alkohol). Schmilzt nicht bis 260°. — $2C_7H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Tafeln oder Nadeln (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich bei etwa 190°".

Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz A. G., Würzburg.